



Docket No.: 12810-00074-US
(PATENT)

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Patent Application of:
Jörg Pastre et al.

Application No.: 10/532,561

Confirmation No.: 4862

Filed: April 25, 2005

Art Unit: 1621

For: FLEXIBLE METHOD FOR THE JOINT
PRODUCTION OF (I) FORMIC ACID, (II) A
CARBOXYLIC ACID COMPRISING AT
LEAST TWO CARBON ATOMS AND/OR
THE DERIVATIVES THEREOF, AND (III) A
CARBOXYLIC ACID ANHYDRIDE

Examiner: Karl J. Puttlitz

CLAIM FOR PRIORITY AND SUBMISSION OF DOCUMENTS

Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

Dear Sir:

Applicants hereby claim priority under 35 U.S.C. 119 based on the following prior
foreign application filed in the following foreign country on the date indicated:

<u>Country</u>	<u>Application No.</u>	<u>Date</u>
Germany	102 49 928.4	October 26, 2002

In support of this claim, a certified copy of the said original foreign application is filed
herewith.

Application No.: 10/532,561

Docket No.: 12810-00074-US

Applicant believes no fee is due with this response. However, if a fee is due, please charge our Deposit Account No. 22-0185, under Order No. 12810-00074-US from which the undersigned is authorized to draw.

Dated: November 1, 2006

Respectfully submitted,

By 
Matthew J. Mason

Registration No.: 44,904
CONNOLLY BOVE LODGE & HUTZ LLP
1990 M Street, N.W., Suite 800
Washington, DC 20036
(202) 331-7111
(202) 293-6229 (Fax)
Attorney for Applicant

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

BEST AVAILABLE COPY

Aktenzeichen: 102 49 928.4

Anmeldetag: 26. Oktober 2002

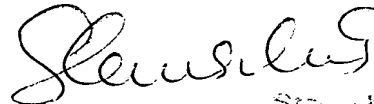
Anmelder/Inhaber: BASF Aktiengesellschaft,
Ludwigshafen/DE

Bezeichnung: Flexibles Verfahren zur gemeinsamen Herstellung
von (i) Ameisensäure, (ii) einer Carbonsäure mit
mindestens zwei Kohlenstoffatomen und/oder
deren Derivaten und (iii) eines Carbonsäurean-
hydrids

IPC: C 07 C 51/56

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ur-
sprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 11. September 2003
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag


Stauschus

Patentansprüche

1. Verfahren zur gemeinsamen Herstellung von

- 5 (i) Ameisensäure (III);
- (ii) einer Carbonsäure mit mindestens zwei Kohlenstoffatomen (II) und/oder deren Derivaten; und
- 10 (iii) eines Carbonsäureanhydrids (VII),

dadurch gekennzeichnet, dass man

- 15 (a) einen Ameisensäureester (I) mit einer Carbonsäure mit mindestens zwei Kohlenstoffatomen (II) zu Ameisensäure (III) und dem entsprechenden Carbonsäureester (IV) umestert;
- (b) mindestens einen Teil des in Schritt (a) gebildeten Carbonsäureesters (IV) zum entsprechenden Carbonsäureanhydrid (V) carbonyliert; und
- 20 (c) mindestens einen Teil des in Schritt (b) gebildeten Carbonsäureanhydrids (V) mit einer Carbonsäure (VI) unter Bildung eines Carbonsäureanhydrids (VII) und der Carbonsäure (II) umanhydridisiert.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man

- (d) mindestens einen Teil der in Schritt (c) gebildeten Carbonsäure (II) zu Schritt (a) zurückführt.

3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, dass man die Umanhydridisierung in Schritt (c) in Gegenwart eines sauren oder basischen Ionentauschers oder eines sauren oder basischen Oxids durchführt.

4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, dass man die Umanhydridisierung in Schritt (c) in Gegenwart einer organischen oder anorganischen Säure, welche einen niedrigeren pKa-Wert als die Carbonsäure (VI) und die Carbonsäure (II) aufweist, durchführt.

5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, dass man die Umanhydridisierung in Schritt (c) in Gegenwart eines Metallions aus der 1. bis 13. Gruppe des Periodensystems durchführt.
- 5
6. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass man die Umanhydridisierung in Schritt (c) in einer kontinuierlich betriebenen Destillationskolonne durchführt und die gebildeten Reaktionsprodukte Carbonsäure (II) und Carbonsäureanhydrid (VII) kontinuierlich abführt.
- 10
7. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass man als Ameisensäureester (I) Ameisensäuremethylester einsetzt.
- 15
8. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass man als Carbonsäure (II) Essigsäure einsetzt.
9. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass man als Carbonsäureanhydrid (VII) Propionsäureanhydrid, Buttersäureanhydrid, Acrylsäureanhydrid, Methacrylsäureanhydrid und/oder Benzol-1,2,4,5-tetracarbonsäure herstellt.
- 20
10. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass man
- (i) Ameisensäure (III);
- 25
- (ii) als Carbonsäure mit mindestens zwei Kohlenstoffatomen (II) und/oder deren Derivaten Essigsäure, Essigsäuremethylester und/oder Essigsäureanhydrid; und
- (iii) als Carbonsäureanhydrid (VII) Propionsäureanhydrid, Buttersäureanhydrid, Acrylsäureanhydrid, Methacrylsäureanhydrid und/oder Benzol-1,2,4,5-tetracarbonsäure
- 30
- herstellt.

Flexibles Verfahren zur gemeinsamen Herstellung von (i) Ameisensäure, (ii) einer Carbonsäure mit mindestens zwei Kohlenstoffatomen und/oder deren Derivaten und (iii) eines Carbonsäureanhydrids

5 Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur gemeinsamen Herstellung von (i) Ameisensäure, (ii) einer Carbonsäure mit mindestens zwei Kohlenstoffatomen und/oder deren Derivaten, wie beispielsweise einem Carbonsäureester oder einem Carbonsäureanhydrid, und (iii) eines weiteren Carbonsäureanhydrids.

15 Ameisensäure ist eine wichtige und vielseitig einsetzbare Verbindung. Sie wird beispielsweise zum Ansäuern bei der Herstellung von Futtermitteln, als Konservierungsmittel, als Desinfektionsmittel, als Hilfsstoff in der Textil- und Lederindustrie sowie als Synthesebaustein in der chemischen Industrie verwendet.

Im Folgenden seien die wichtigsten Verfahren zur Herstellung von Ameisensäure genannt (siehe Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 6th edition, 2000 electronic release, Chapter "FORMIC ACID - Production").

20

Das technisch bedeutendste Verfahren zur Herstellung von Ameisensäure ist die Hydrolyse von Ameisensäuremethylester (Methylformiat) und anschließender Aufkonzentrierung der erhaltenen wässrigen Ameisensäurelösung. Als bekannte Verfahren seien das Kemira-Leonard- und das BASF-Verfahren genannt. Ein großer Nachteil dieser Verfahren ist die Bildung einer wässrigen Ameisensäurelösung infolge des Hydrolyseschritts, welche eine Reihe weiterer Nachteile nach sich zieht. So ist eine aufwendige Aufkonzentrierung der Ameisensäurelösung durch Extraktivrektifikation unter Einsatz eines Schlepptmittels erforderlich. Durch die Gegenwart von Wasser ist die zu handhabende wässrige beziehungsweise aufkonzentrierte Ameisensäurelösung höchst korrosionsaggressiv und erfordert den Einsatz teurer Konstruktionsmaterialien für den betreffenden Anlagenteil. Die genannten Verfahren zeichnen sich somit nachteilig durch hohe Investitions- und Betriebskosten, durch eine technisch aufwendige und umfangreiche Gestaltung der Produktionsanlage, durch einen hohen Energieverbrauch und durch die Existenz eines nicht unerheblichen Restwassergehalts in der aufkonzentrierten Ameisensäure aus.

30

Bei der Oxidation von Kohlenwasserstoffen, wie beispielsweise Butane oder Naphtha, bildet sich ein breites Produktspektrum, welches auch Ameisensäure enthält und in aufwendiger Art und Weise abgetrennt und aufkonzentriert werden kann. Auch bei diesem Verfahren ist zu dessen Nachteil eine Extraktivrektifikation der Roh-Ameisensäure unter Einsatz eines Schlepptmittels erforderlich. Auf die oben genannten Nachteile infolge des Wassergehalts sei verwiesen.

40

2

Nach einem älteren Verfahren wird Ameisensäure auch durch Hydrolyse von Formamid, welches über Ammonolyse von Ameisensäuremethylester mit Ammoniak zugänglich ist, gewonnen. Die Hydrolyse erfolgt mit Schwefelsäure und Wasser. Nachteilig bei diesem Verfahren ist der unerwünschte Anfall von Ammoniumsulfat als Koppelprodukt und die Gegenwart von Wasser, was zu den oben genannten Nachteilen führt.

Carbonsäuren, wie Essigsäure und ihre höhermolekularen Homologe und die entsprechenden Anhydride, sind wichtige und vielseitig einsetzbare Verbindungen. Sie werden beispielsweise zur Herstellung von Estern, Carbonsäureanhydriden, als Zusatzstoffe im Polymerbereich oder als Zwischenprodukte bei der Herstellung von Textilchemikalien, Farbstoffen, Kunststoffen, Agrar- und Pharmachemikalien verwendet. Eine besonders hohe Bedeutung zeigen die niedermolekularen Homologe Essigsäure und Propionsäure.

Im Folgenden seien die wichtigsten Verfahren zur Herstellung von Essigsäure und ihrer höhermolekularen Homologe genannt (siehe Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 6th edition, 2000 electronic release, Chapter "ACETIC ACID - Production" und Chapter "CARBOXYLIC ACIDS, ALIPHATIC - Production").

Das technisch bedeutendste Verfahren zur Herstellung von Essigsäure ist die Carbonylierung von Methanol in Gegenwart geeigneter Carbonylierungskatalysatoren, wie beispielsweise Cobalt-, Iridium- oder Rhodium-Carbonyl-Verbindungen. Als bekannte Verfahren seien das BASF- und das Monsanto-Verfahren genannt. Nachteilig bei diesen Verfahren ist die Gegenwart von Wasser im Reaktionsmedium, welches durch die Wassergas-Shift-Reaktion von Wasser und Kohlenmonoxid zu Kohlendioxid und Wasserstoff die Ausbeute an eingesetztem Kohlenmonoxid erniedrigt. Des Weiteren ist aufgrund des Wassergehalts in der destillativen Aufarbeitung ein hoher Energieaufwand nötig. Die genannten Verfahren zeichnen sich ferner durch hohe Investitions- und Betriebskosten sowie durch eine technisch aufwendige und umfangreiche Gestaltung der Produktionsanlage aus.

Bei der Oxidation von Kohlenwasserstoffen, wie beispielsweise Ethan, Butane oder Naphtha, bildet sich ein breites Produktspektrum, welches Essigsäure und gegebenenfalls höhere Homologe enthält und in aufwendiger Art und Weise abgetrennt und aufkonzentriert werden kann. Auf die oben genannten Nachteile infolge des Wassergehalts sei verwiesen.

Die Synthese von Carbonsäuren durch Oxidation der entsprechenden Aldehyde geht auf teures Olefin als Einsatzstoff zurück. So wird Acetaldehyd technisch durch Ethen-Oxidation nach dem Wacker-Verfahren sowie seine höheren Homologe durch Hydroformylierung von Ethen, Propen,

etc. gewonnen. Diese Verfahren beruhen daher auf einer wirtschaftlich unattraktiven Rohstoffbasis.

- 5 Carbonsäureester, insbesondere Essigsäuremethylester (Methylacetat), stellen wichtige Lösungsmittel dar. Essigsäuremethylester wird beispielsweise zum Lösen von Nitrocellulose oder Acetylcellulose eingesetzt. Essigsäurevinylester findet breite Anwendung in der Herstellung von polymeren und Copolymeren.

- 10 Die Verfahren zur Herstellung von Carbonsäureestern sind sehr vielfältig (siehe Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 6th edition, 2000 electronic release, Chapter "ESTERS, ORGANIC - Production"). Genannt seien die Veresterung von Carbonsäuren mit Alkoholen, die Umsetzung von Carbonsäurechloriden oder Carbonsäureanhydriden mit Alkoholen, die Umesterung von Carbonsäureestern, die Umsetzung von Ketenen mit Alkoholen, die Carbonylierung von Olefinen mit Kohlenmonoxid und Alkoholen, die Kondensation von Aldehyden, die Alkoholyse von Nitrilen und die oxidative Acylierung von Olefinen.

- 20 Essigsäurealkylester werden hauptsächlich durch Veresterung von Essigsäure oder Essigsäureanhydrid mit Alkanolen gewonnen. Essigsäuremethylester entsteht des Weiteren als Nebenprodukt bei der Synthese von Essigsäure (siehe Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 6th edition, 2000 electronic release, Chapter "ACETIC ACID - Production"). Eine weitere Synthemöglichkeit für Essigsäuremethylester ist die Carbonylierung von Dimethylether (siehe Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 6th edition, 2000 electronic release, Chapter "ACETIC ANHYDRIDE AND MIXED FATTY ACID ANHYDRIDES - Acetic Anhydride - Production"). Nachteil des letztgenannten Verfahrens ist der Einsatz von teurem Dimethylether.

- 25 Essigsäureanhydrid (Acetanhydrid) ist ein wichtiger Synthesebaustein in der chemischen Industrie und wird beispielsweise zur Herstellung von Acetylcellulosen, Acetylsalicylsäure, Acetanilid, Sulfonamiden oder Vitamin B6 eingesetzt.

- 30 Im Folgenden seien die wichtigsten Verfahren zur Herstellung von Essigsäureanhydrid genannt (siehe Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 6th edition, 2000 electronic release, Chapter "ACETIC ANHYDRIDE AND MIXED FATTY ACID ANHYDRIDES - Acetic Anhydride - Production").

- 35 Ein technisch bedeutendes Verfahren zur Herstellung von Essigsäureanhydrid ist die Umsetzung von Essigsäure mit Keten, wobei das Keten in einer Vorstufe durch thermische Wasserabspaltung aus Essigsäure gewonnen wird. Nachteilig bei diesem Verfahren ist der sehr hohe

Energieverbrauch durch die thermische Keten-Darstellung und der Umgang mit dem äußerst giftigen Keten.

5 In einem weiteren technisch bedeutenden Verfahren zur Herstellung von Essigsäureanhydrid wird in einer ersten Stufe durch Carbonylierung und Veresterung Methanol zu Essigsäuremethylester umgesetzt und dieser in einer zweiten Stufe zum Essigsäureanhydrid carbonyliert.

10 Ein weiteres Verfahren zur Herstellung von Essigsäureanhydrid ist die Flüssigphasen-Oxidation von Acetaldehyd. Nachteilig bei diesem Verfahren ist der Einsatz von teurem Acetaldehyd, welcher technisch durch Ethen-Oxidation nach dem Wacker-Verfahren gewonnen wird. Dieses Verfahren beruht daher auf einer wirtschaftlich unattraktiven Rohstoffbasis.

15 Als weiteres Verfahren zur Herstellung von Essigsäureanhydrid sei die Carbonylierung von Essigsäuremethylester in Gegenwart eines Übergangsmetall-Katalysators genannt. Essigsäuremethylester wird in der Regel als Nebenprodukt bei der Synthese von Essigsäure sowie durch Veresterung von Essigsäure mit Methanol gewonnen.

20 EP-A 0 087 870 lehrt ein integriertes Verfahren zur Herstellung von Essigsäureanhydrid und Essigsäure aus Methanol und Kohlenmonoxid. In einer ersten Stufe wird Essigsäure mit Methanol zum Essigsäuremethylester verestert, welcher in einer zweiten Stufe in Gegenwart von Wasser zu einem Gemisch enthaltend Essigsäureanhydrid und Essigsäure carbonyliert wird. Das gewonnene Gemisch wird destillativ aufgearbeitet, wobei die erforderliche Menge an Essigsäure der ersten Stufe zugeführt wird. Die restliche Menge an Essigsäure und an Essigsäureanhydrid wird als Produkt abgeführt. Nachteilig bei diesem Verfahren ist die Bildung stöchiometrischer Mengen von Wasser in der Veresterungsstufe und die damit vorhandene Problematik
25 beim Umgang mit wasserhaltiger Essigsäure und deren Aufarbeitung. Auf die oben genannten Nachteile infolge des Wassergehalts sei verwiesen.

30 Carbonsäureanhydride sind wichtige Ausgangsstoffe für andere Säurederivate und werden des Weiteren auch als Lösungsmittel und als Dehydratisierungsmittel eingesetzt. Carbonsäureanhydride ungesättigter aliphatischer Carbonsäuren, insbesondere der Acrylsäure und Methacrylsäure, sind zudem wichtige Ausgangsverbindungen für die Herstellung von interessanten, auf anderen Herstellungswegen nur schwer zugänglichen Monomeren. Aromatische Carbonsäureanhydride, wie beispielsweise 1,2,4,5-Benzoltetracarbonsäuredianhydrid (Pyromellitanhydrid)
35 oder 3,3',4,4'-Benzophenontetracarboxyldianhydrid, sind wichtige Ausgangsmaterialien für die Herstellung wärmebeständiger Harze, wie etwa von Polyamid- oder Epoxyharzen.

5

Zur Herstellung der Carbonsäureanhydride sind verschiedene Verfahren bekannt. Eine Übersicht über die drei prinzipiellen Herstellwege findet sich beispielsweise unter dem Stichwort "Säureanhydride" in CD Römpp Chemie Lexikon, Version 1.0, Stuttgart/New York, Georg Thieme Verlag 1995. Bei dem ersten Herstellweg werden die zugrunde liegenden Carbonsäuren eingesetzt und durch den Einsatz wasserentziehender Mittel, wie beispielsweise P_4O_{10} , oder durch Erhitzen Wasser entzogen, wobei sich das Carbonsäureanhydrid bildet. Nachteilig bei diesem Herstellweg ist der Einsatz von energetisch sehr hochwertigen Edukten (z.B. P_4O_{10}) und die Bildung von unerwünschten Koppelprodukten (z.B. Phosphorsäure beim Einsatz von P_4O_{10}). Nachteilig am thermischen Wasserentzug ist die Gefahr zur Bildung unerwünschter Nebenprodukte durch thermische Zersetzung. Beim zweiten Herstellweg werden Säurechloride, wie beispielsweise Acetylchlorid oder Benzoylchlorid, mit den Alkalisalzen der entsprechenden Carbonsäuren umgesetzt. Ein entsprechendes Verfahren ist beispielsweise auch in WO 95/32940 beschrieben. Nachteilig bei diesem Herstellweg ist der Einsatz eines Säurechlorids, welches ein energetisch hochwertiges Edukt darstellt und die Bildung von Alkalichlorid und dem Alkalisalz des eingesetzten Säurechlorids als unerwünschte Koppelprodukte. Beim dritten Herstellweg werden die zugrunde liegenden Carbonsäuren mit Essigsäureanhydrid oder Keten umanhydridisiert. Entsprechende Ausführungen dieses Herstellweges sind beispielsweise in DE-A 35 10 035, EP-A 0 231 689, DE-A 36 44 222 und EP-A 1 231 201 beschrieben. Nachteilig bei diesem Herstellweg ist der Einsatz von Essigsäureanhydrid oder Keten, welche zunächst einmal nach den weiter oben unter Essigsäureanhydrid und Keten beschriebenen energieintensiven Herstellverfahren zu gewinnen sind.

Es bestand daher die Aufgabe, ein Verfahren zur Herstellung von Carbonsäuren und/oder deren Derivaten zu finden, welches die oben genannten Nachteile nicht mehr besitzt, auf einer gut zugänglichen und wirtschaftlich attraktiven Rohstoffbasis basiert, eine einfache und kostengünstige Gestaltung der Anlage ermöglicht (niedrige Investitionskosten), unerwünschte Nebenprodukte infolge Koppelproduktion vermeidet und sich durch einen niedrigen Energieverbrauch und günstige Betriebskosten auszeichnet. Es bestand des Weiteren die Aufgabe, ein Verfahren zu finden, welches bei Bedarf auch die Herstellung wasserfreier Carbonsäuren zugänglich macht und somit die Handhabung weniger korrosionsaggressiver Medien sowie den Einsatz kostengünstigerer Konstruktionsmaterialien ermöglicht und infolge der geringeren Korrosionsaggressivität auch eine höhere Sicherheit bietet. Ferner bestand die Aufgabe, ein Verfahren zu finden, welches allgemein die Herstellung der verschiedensten Carbonsäureanhydride und insbesondere auch die Herstellung ungesättigter Carbonsäureanhydride, wie beispielsweise Acrylsäureanhydrid oder Methacrylsäureanhydrid, ermöglicht.

Demgemäß wurde ein Verfahren zur gemeinsamen Herstellung von

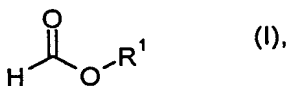
- (i) Ameisensäure (III);
- (ii) einer Carbonsäure mit mindestens zwei Kohlenstoffatomen (II) und/oder deren Derivaten;
und
- (iii) eines Carbonsäureanhydrids (VII),

gefunden, das dadurch gekennzeichnet ist, dass man

- (a) einen Ameisensäureester (I) mit einer Carbonsäure mit mindestens zwei Kohlenstoffatomen (II) zu Ameisensäure (III) und dem entsprechenden Carbonsäureester (IV) umestert;
- (b) mindestens einen Teil des in Schritt (a) gebildeten Carbonsäureesters (IV) zum entsprechenden Carbonsäureanhydrid (V) carbonyliert; und
- (c) mindestens einen Teil des in Schritt (b) gebildeten Carbonsäureanhydrids (V) mit einer Carbonsäure (VI) unter Bildung eines Carbonsäureanhydrids (VII) und der Carbonsäure (II) umanhydridisiert.

In Schritt (a) setzt man einen Ameisensäureester (I) mit einer Carbonsäure mit mindestens zwei Kohlenstoffatomen (II) zu Ameisensäure (III) und dem entsprechenden Carbonsäureester (IV) um.

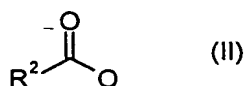
- Der einzusetzende Ameisensäureester besitzt die allgemeine Formel (I)



- in der der Rest R^1 für einen Kohlenstoff enthaltenden organischen Rest steht. Unter einem Kohlenstoff enthaltenden organischen Rest ist bevorzugt ein unsubstituierter oder substituierter, aliphatischer, aromatischer oder araliphatischer Rest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, welcher ein oder mehrere Heteroatome, wie etwa Sauerstoff, Stickstoff oder Schwefel, wie beispielsweise -O-, -S-, -NR-, -CO- und/oder -N= in aliphatischen oder aromatischen Systemen, enthalten kann, und/oder durch eine oder mehrere funktionelle Gruppen, welche beispielsweise Sauerstoff, Stickstoff, Schwefel und/oder Halogen enthalten können, wie beispielsweise durch Fluor, Chlor, Brom, Iod und/oder eine Cyanogruppe, substituiert sein kann, zu verstehen.

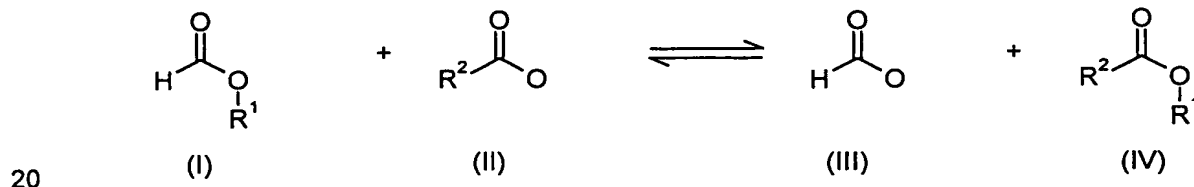
Ameisensäureester sind im Allgemeinen zugänglich über eine basenkatalysierte Carbonylierung der entsprechenden Alkohole sowie über eine Veresterung der entsprechenden Alkohole mit Ameisensäure (siehe Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 6th edition, 2000 electronic release, Chapter "FORMIC ACID - Derivatives"). Der einfachste Vertreter dieser Verbindungs-
5 klasse, Ameisensäuremethylester, wird großtechnisch durch Carbonylierung von Methanol gewonnen.

Als Carbonsäure mit mindestens zwei Kohlenstoffatomen (II) ist eine Carbonsäure zu verstehen, welche an der Carboxy-Gruppe einen Rest mit mindestens einem Kohlenstoffatom aufweist. Die
10 einzusetzenden Carbonsäuren besitzen die allgemeine Formel (II)



in der der Rest R^2 für einen Kohlenstoff enthaltenden organischen Rest steht. Der bevorzugte Kohlenstoff enthaltenden organischen Rest R^2 ist wie bei R^1 definiert.
15

Bei der genannten Umesterungsreaktion in Schritt (a) handelt es sich um eine Gleichgewichtsreaktion, welche im Allgemeinen durch die Gegenwart eines Katalysators katalysiert wird.



Beim erfindungsgemäßen Verfahren können in Schritt (a) die bekannten Verfahren zur Umesterung eingesetzt werden (siehe Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 6th edition, 2000 electronic release, Chapter "ESTERS, ORGANIC – Chemical Properties" und "ESTERS, ORGANIC – Production" und die untenstehenden Zitate).
25

Als Katalysatoren werden im Allgemeinen geringe Mengen saurer oder basischer Substanzen eingesetzt. Bevorzugt ist der Einsatz von Säuren und sauren Festkörpern. Als Beispiele seien starke Protonensäuren, wie beispielsweise Schwefelsäure, Perchlorsäure, Benzolsulfonsäure, p-Toluolsulfonsäure, Molybdätophosphorsäure und Wolframatokieselsäure; saure Ionentauscher, wie beispielsweise perfluorierte Sulfonsäuregruppen enthaltende Ionentauscher (SU-A 1,432,048); sowie saure Oxide, wie beispielsweise Zeolithe (DE-OS 35 06 632), Aluminosilika-
30

te (US 3,328,439) oder $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ (DE 27 10 630) genannt. Als bevorzugte Katalysatoren seien Mineralsäuren, p-Toluolsulfonsäure und Zeolithe genannt.

Werden starke Protonensäuren als homogene Katalysatoren eingesetzt, so beträgt deren Konzentration im Reaktionsgemisch im Allgemeinen 0,01 bis 50 Gew.-%, bevorzugt 0,01 bis 2 Gew.-%.

Als Cokatalysator zu den oben genannten Katalysatoren ist der Einsatz von Wasser oder Methanol, in der Regel bis zu 20 Gew.-%, bezogen auf die Reaktionslösung, möglich. Es ist dabei aber zu beachten, dass mit Zunahme des Wassergehalts auch die Korrosionsaggressivität des Reaktionsmediums zunimmt und die Aufarbeitung der Produkte erschwert wird. Daher ist es gegebenenfalls vorteilhaft, die Umesterung ohne Zusatz von Wasser oder Methanol als Cokatalysator durchzuführen. Wird die Umesterung in Gegenwart von Wasser oder Methanol durchgeführt, so ist es gegebenenfalls vorteilhaft, zum Reaktionsaustrag Carbonsäureanhydrid (V) zur Bindung des Wassers zuzuführen. Dieses kann beispielsweise direkt am Rektorausgang oder in der Kolonne (z.B. Kolonnensumpf) zugegeben werden. Durch diese Maßnahme ist auch bei einer durch Wasser oder Methanol cokatalysierten Umesterung die Darstellung von wasserfreier Ameisensäure und von wasserfreiem Carbonsäureester (IV) möglich. Auch bei einem Einsatz von methanolhaltigem Ameisensäuremethylester als Ameisensäureester (I) sind somit wasserfreie Ameisensäure und wasserfreier Carbonsäureester (IV) problemlos darstellbar. Der beim Einsatz von Ameisensäuremethylester als Ameisensäureester (I) typische Restgehalt von etwa 2 bis 4 Gew.-% Methanol erweist sich in dessen Eigenschaft als Cokatalysator als Vorteil.

Die Umesterung kann sowohl in der Flüssigphase als auch in der Gasphase durchgeführt werden. Bei der Umesterung in der Gasphase setzt man bevorzugt heterogene Katalysatoren, wie beispielsweise die genannten Ionentauscher oder sauren Oxide ein. Bei der Umesterung in der Flüssigphase verwendet man homogene oder heterogene Katalysatoren. Bevorzugt wird die Umesterung in der Flüssigphase durchgeführt.

Im Allgemeinen führt man die Umesterung bei einer Temperatur von 20 bis 300°C und bevorzugt von 50 bis 180°C durch. Der Druck beträgt in der Regel 0,1 bis 5 MPa abs.

Die Umesterung kann in Gegenwart eines zusätzlichen inerten, polaren Lösungsmittels erfolgen. Als inerte Lösungsmittel sind Lösungsmittel zu verstehen, welche unter den eingestellten Reaktionsbedingungen chemisch nicht mit den eingesetzten Verbindungen, d.h. den Edukten, den Produkten sowie den Katalysatoren, reagieren. Als geeignete Lösungsmittel seien beispielsweise Polyether genannt. Lösungsmittel werden in der Regel bei Umesterungen eingesetzt, bei denen Edukte und/oder Produkte zugegen sind, welche bei der gewünschten Temperatur, dem

gewünschten Druck und den gewünschten Mengenverhältnissen der Edukte und Produkte im lösungsmittelfreien Reaktionsgemisch nur unzureichend löslich sind. Sind die Edukte und die Produkte unter den gewählten Bedingungen auch im lösungsmittelfreien Reaktionsgemisch löslich, so führt man die Umesterung bevorzugt ohne Zusatz eines Lösungsmittels aus.

5

Die Edukte Ameisensäureester (I) und Carbonsäure (II) werden im Allgemeinen in jeweils stöchiometrischer Menge zugegeben.

10

Durch zusätzliche Zugabe eines der beiden Edukte, beispielsweise als Vorlage vor Beginn der Reaktion, kann im Reaktionsgemisch gezielt ein astöchiometrisches Verhältnis der beiden Edukte eingestellt werden. So kann beispielsweise ein Edukt, welches gute Lösungseigenschaften besitzt, die Löslichkeit des anderen Edukts oder der Produkte verbessern. Ebenso ist es auch möglich, einen entsprechenden Überschuß eines der beiden Produkte im Reaktionsgemisch aufrecht zu erhalten.

15

Die Umesterung kann diskontinuierlich oder kontinuierlich erfolgen. Bevorzugt ist ein kontinuierliches Verfahren.

20

Für die Umesterung können beim erfindungsgemäßen Verfahren prinzipiell alle, für Umesterungsreaktionen bekannten Reaktionsapparate eingesetzt werden. Als geeignete Reaktionsapparate für die Umsetzung in der Flüssigphase seien beispielsweise Rührkesselreaktoren, Destillationskolonnen, Reaktivkolonnen und Membranreaktoren genannt. Um einen hohen Umsatz zu erreichen, ist es vorteilhaft, mindestens eines der beiden Produkte, bevorzugt alle beide, stetig aus dem Reaktionsgemisch zu entfernen. Beim Einsatz eines Rührkesselreaktors wird dies beispielsweise durch eine kontinuierliche Entnahme des Reaktionsgemisches, nachfolgender Trennung der beiden Produkte und Rückführung der beiden nicht-umgesetzten Edukte sowie gegebenenfalls des Katalysators erreicht. Beim Einsatz einer Destillationskolonne erfolgt die Umesterungsreaktion im Sumpf, wobei die leichter siedenden Komponenten destillativ getrennt und je nachdem, ob es sich um Edukt oder Produkt handelt, wieder rückgeführt oder abgeführt werden können. Beim Einsatz einer Reaktivkolonne befindet sich der bevorzugt heterogene Katalysator im Trennbereich der Kolonne. Die leichter siedenden Komponenten werden hier ähnlich der beschriebenen Destillationskolonne destillativ getrennt und rückgeführt beziehungsweise abgeführt.

30

35

Als geeignete Reaktionsapparate für die Umsetzung in der Gasphase seien beispielsweise Strömungsrohre oder Schachtreaktoren genannt.

10

Die Trennung des Reaktionsgemisches kann auf verschiedene Weise erfolgen. Sie wird in der Regel durch die Eigenschaften der zu trennenden Edukte und Produkte bestimmt. Als Beispiele möglicher Trennverfahren seien die Destillation, die Kristallisation und die Extraktion genannt.

- Es sei darauf hingewiesen, dass auch Kombinationen verschiedener Trennverfahren, auch bei Voranschaltung einer Destillations- oder Reaktivkolonne zur Umesterung, möglich sind. Bevorzugt ist im Allgemeinen die destillative Trennung, welche gegebenenfalls auch als Destillation bei Unterdruck oder im Vakuum durchgeführt werden kann. Ist eine destillative Trennung nicht oder nur unter großem Aufwand möglich, beispielsweise bei höhersiedenden oder leicht zersetzlichen Komponenten, gewinnen die genannten alternativen Verfahren an Bedeutung. Bei Kenntnis der vorliegenden Edukte, Produkte und gegebenenfalls des Katalysators ist es für den Fachmann ohne Weiteres möglich, ein geeignetes Aufarbeitungskonzept zu entwickeln.

Ameisensäure (III) wird aufgrund ihrer guten Destillationseigenschaften in der Regel destillativ entfernt.

15

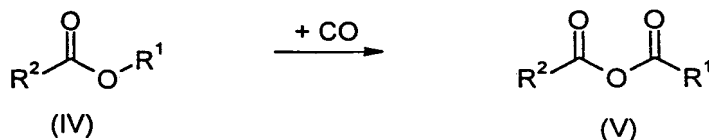
- Bei der bevorzugten destillativen Trennung des erhaltenen Reaktionsgemisches werden in der Regel drei Destillationskolonnen beziehungsweise deren Äquivalente (z.B. eine Trennwandkolonne und eine Destillationskolonne) eingesetzt, um eine Trennung in vier Ströme zu erhalten. Der Ameisensäureester (I) enthaltende Strom wird im Allgemeinen zur Umesterung zurückgeführt, der Carbonsäureester (IV) enthaltende Strom wird teilweise oder ganz dem Carbonylierungsschritt (b) zugeführt, die Ameisensäure (III) wird aus dem System als Produkt abgeführt und der verbleibende, die Carbonsäure (II) enthaltende Strom wird im Allgemeinen ebenfalls zur Umesterung zurückgeführt.

- Da bei der nachfolgenden Carbonylierung des Carbonsäureesters (IV) zum Carbonsäureanhydrid (V) in Gegenwart des Carbonylierungskatalysators gegebenenfalls noch vorhandener Ameisensäureester (I) zur entsprechenden Carbonsäure $R^1\text{-COOH}$ isomerisiert wird, ist es in einer Variante mit vereinfachter destillativer Aufarbeitung unter Einsparung einer Destillationskolonne gegebenenfalls möglich, neben einen Ameisensäureester (I) enthaltenden Strom, einen Ameisensäure (III) enthaltenden Strom und einen Carbonsäure (II) enthaltenden Strom, als weiteren Strom einen Ameisensäureester (I) und Carbonsäureester (IV) enthaltenden Strom zu gewinnen und diesen dem Carbonylierungsschritt (b) zuzuführen. Dieser letztgenannte Strom kann beispielsweise als Seitenabzug der ersten Destillationskolonne gewonnen werden.

- Beim erfindungsgemäßen Verfahren kann die gesamte Menge des erhaltenen Carbonsäureesters (IV) oder auch nur ein Teil davon dem Carbonylierungsschritt (b) zugeführt werden. Bei der letztgenannten Variante kann ein Teil des gebildeten Carbonsäureesters (IV) als Endprodukt

erhalten werden. Der verbleibende Teil des Carbonsäureesters (IV) wird dem Carbonylierungsschritt (b) zugeführt.

- 5 In Schritt (b) carbonyliert man mindestens einen Teil, bevorzugt mindestens 5%, besonders bevorzugt mindestens 10% und ganz besonders bevorzugt mindestens 50% des in Schritt (a) gebildeten Carbonsäureesters (IV) in Gegenwart eines Katalysators zum entsprechenden Carbonsäureanhydrid (V).



10

Beim erfindungsgemäßen Verfahren können in Schritt (b) die bekannten Verfahren zur Carbonylierung von Carbonsäureestern eingesetzt werden (siehe Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 6th edition, 2000 electronic release, Chapter "ACETIC ANHYDRIDE AND MIXED FATTY ACID ANHYDRIDES - Acetic Anhydride - Production" und die untenstehenden Zitate).

15

- Als Katalysatoren können im Allgemeinen Metalle der 8. bis 10. Gruppe des Periodensystems sowie deren Verbindungen in Gegenwart von Halogeniden sowie organischen Halogenverbindungen eingesetzt. Als bevorzugte Katalysatormetalle seien Rhodium, Iridium, Palladium, Nickel und Cobalt, insbesondere Rhodium, genannt (EP-A 0 677 505). Als Halogenide beziehungsweise organische Halogenverbindungen werden in der Regel Iodverbindungen eingesetzt. Bevorzugt ist die Zugabe von Alkali- und Erdalkaliiodiden (US 5,003,104, US 4,559,183), Iodwasserstoffsäure, Iod, Iodalkane, insbesondere Iodmethan (Methyliodid) (GB-A 2,333,773, DE-OS 24 41 502) oder substituiertes Azoliumiodid (EP-A 0 479 463). Die Katalysatormetalle sind in der Regel durch Liganden stabilisiert. Als geeignete Liganden werden bevorzugt Stickstoff- und Phosphorverbindungen, wie beispielsweise N-haltige heterocyclische Verbindungen (DE-OS 28 36 084), Amine, Amide (DE-OS 28 44 371) oder Phosphine (US 5,003,104, EP-A 0 336 216) eingesetzt. Die Katalysatorsysteme können ferner noch Promotormetalle, wie beispielsweise Chrom im System Nickel/Chrom (US 4,002,678), Ruthenium im System Iridium/Ruthenium (GB-A 2,333,773) oder Cobalt im System Ruthenium/Cobalt (US 4,519,956) enthalten. Als bevorzugte Katalysatorsysteme seien Systeme welche Rhodium und/oder Iridium, Methyliodid, Stickstoff- und/oder Phosphor-enthaltende Liganden sowie gegebenenfalls Promotoren, wie beispielsweise Lithium oder Chrom, enthalten, genannt. Besonders bevorzugt ist der Einsatz eines Katalysators auf Basis Rhodiumtriiodid, Lithiumiodid und Iodmethan, wie beispielsweise in US 4,374,070 beschrieben.

35

12

Der Katalysator kann ungeträgert als sogenannter Homogenkatalysator oder geträgert als sogenannter Heterogenkatalysator eingesetzt werden. Als geeignete Trägermaterialien seien beispielhaft anorganische Oxide, wie etwa Siliziumdioxid oder Aluminiumoxid (EP-A 0 336 216), oder Polymere, wie etwa Ionentauscher (J6 2135 445) oder Harze (JP 09 124 544) genannt.

5

Die Carbonylierung kann in Gegenwart von Wasserstoff (US 5,003,104, GB-A 2 333 773, US 4,333,885, WO 82/01704) oder in Abwesenheit von Wasserstoff (A.C. Marr et al., Inorg. Chem. Comm. 3, 2000, Seite 617 bis 619) durchgeführt werden. Im Allgemeinen ist es vorteilhaft, die Carbonylierung in Gegenwart von Wasserstoff durchzuführen, wobei man in der Regel

10 Wasserstoffkonzentrationen vom ppm-Bereich bis hin zu 15 Vol.-% und bevorzugt von 1 bis 10 Vol.-%, bezogen auf den zugeführten gasförmigen Eduktstrom, wählt.

Die Carbonylierung kann sowohl in der Gasphase (EP-A 0 336 216) als auch in der Flüssigphase durchgeführt werden. Bei einer Durchführung in der Gasphase setzt man im Allgemeinen geträgerte Katalysatoren ein. Bevorzugt ist beim erfindungsgemäßen Verfahren die Carbonylierung in der Flüssigphase.

15

Die Carbonylierung in der Gasphase führt man im Allgemeinen bei einer Temperatur von 130 bis 400°C, bevorzugt von 150 bis 280°C und einem Druck von 0,1 bis 15 MPa abs, bevorzugt 20 0,5 bis 3 MPa abs durch. Die Carbonylierung in der Flüssigphase führt man im Allgemeinen bei einer Temperatur von 100 bis 300°C, bevorzugt von 170 bis 200°C und einem Druck von 0,1 bis 15 MPa abs, bevorzugt 1 bis 8 MPa abs durch.

Bei der bevorzugten Carbonylierung in der Flüssigphase und dem Einsatz eines Homogenkatalysators setzt man in der Regel eine Katalysatorkonzentration im Bereich von 0,01 bis 1 Gew.-% bezogen auf die Reaktionslösung ein.

25

Die Carbonylierung kann in Gegenwart eines zusätzlichen inerten Lösungsmittels erfolgen. Als inerte Lösungsmittel sind Lösungsmittel zu verstehen, welche unter den eingestellten Reaktionsbedingungen chemisch nicht mit den eingesetzten Verbindungen, d.h. den Edukten, den Produkten sowie den Katalysatoren, reagieren. Geeignete inerte Lösungsmittel sind beispielsweise aromatische und aliphatische Kohlenwasserstoffe sowie Carbonsäuren oder deren Ester. Bevorzugt werden Lösungsmittel bei Carbonylierungen eingesetzt, bei denen das Edukt und/oder das Produkt bei der gewünschten Temperatur und/oder dem gewünschten Druck im lösungsmittelfreien Reaktionsgemisch nur unzureichend löslich sind. Sind die Edukte und die 35 Produkte unter den gewählten Bedingungen auch im lösungsmittelfreien Reaktionsgemisch löslich, so führt man die Umesterung bevorzugt ohne Zusatz eines Lösungsmittels aus.

30

35

Die Carbonylierung kann diskontinuierlich oder kontinuierlich erfolgen. Bevorzugt ist ein kontinuierliches Verfahren.

Für die Carbonylierung können beim erfindungsgemäßen Verfahren prinzipiell alle, für
5 Carbonylierungsreaktionen bekannten Reaktionsapparate eingesetzt werden. Die Carbonylierung in der Gasphase führt man im Allgemeinen in einem Strömungsrohr oder Schachtreaktor durch. Als geeignete Reaktionsapparate für die bevorzugte Carbonylierung in der Flüssigphase seien beispielsweise Rührkesselreaktoren, Strahlschlaufenreaktoren und Blasensäulen genannt. Im Folgenden ist deren Einsatz in einem kontinuierlichen Verfahren kurz
10 beschrieben.

Beim Einsatz der genannten Reaktionsapparate führt man in der Regel die gewünschten Mengen an Carbonsäureester (IV) und Kohlenmonoxid kontinuierlich zur Reaktionslösung, welche insbesondere das Carbonsäureanhydrid (V), den Carbonylierungskatalysator und gegebenenfalls ein zusätzliches Lösungsmittel enthält, unter intensiver Durchmischung zu. Die gebildete Carbonylierungswärme kann beispielsweise durch innenliegende Wärmetauscher, durch Kühlung der Wandung des Reaktionsapparats und/oder durch kontinuierliche Entnahme der heißen Reaktionslösung, außenliegende Kühlung und Rückführung entzogen werden. Beim Einsatz eines Strahlschlaufenreaktors oder einer Blasensäule ist zur Sicherstellung der Durchmischung
20 ein externer Kreislauf erforderlich. Die Produktabfuhr erfolgt durch kontinuierliche Entnahme und anschließende Abtrennung des Carbonylierungskatalysators in einer geeigneten Abtrennvorrichtung. Als geeignete Abtrennvorrichtung sei beispielsweise ein sogenannter Flash-Verdampfer genannt, bei dem das Carbonsäureanhydrid (V) durch Druckentspannung verdampft. Die verbleibende Lösung, welche den Carbonylierungskatalysator enthält, wird dem Reaktionsapparat wieder zugeführt. Durch geeignete Temperatur- und Druckführung ist es gegebenenfalls
25 auch möglich, das gebildete Carbonsäureanhydrid durch Verdampfung aus der Reaktionslösung kontinuierlich abzuziehen (DE-OS 30 24 353). Das verdampfte Carbonsäureanhydrid (V) kann je nach Erfordernis einer Aufarbeitungsstufe oder einer Folgestufe zur weiteren Umsetzung zugeführt werden. Bei höhersiedenden Carbonsäureanhydriden (V), bei denen die beschriebene
30 Flashverdampfung aufgrund deren geringer Flüchtigkeit nicht möglich ist, ist der Reaktionsaus-
trag durch andere Maßnahmen, beispielsweise destillativ unter Unterdruck, durch Kristallisation oder Extraktion aufzuarbeiten.

Die beim erfindungsgemäßen Verfahren zu wählenden Verfahrensparameter und Maßnahmen
35 sind unter anderem von der Natur des eingesetzten Carbonsäureesters (IV), des gebildeten Carbonsäureanhydrids (V) und dem ausgewählten Katalysatorsystem abhängig und mit dem üblichen Fachkönnen zu ermitteln.

Abhängig von den gewählten Edukten Ameisensäureester (I) und Carbonsäure (II) wird durch die Carbonylierung in Schritt (b) ein symmetrisches oder asymmetrisches Carbonsäureanhydrid gebildet, d.h. die Reste R^1 und R^2 können identisch oder verschieden sein.

- 5 Des Weiteren ist es möglich, zu dem zu carbonylierenden Carbonsäureester (IV) einen Alkohol R^1 -OH oder R^2 -OH zuzuführen. Der Alkohol wird dabei zur entsprechenden Carbonsäure R^1 -COOH beziehungsweise R^2 -COOH (II) umgesetzt. Durch eine derartige Zufuhr ist es möglich, das Verhältnis zwischen den Carbonylierungsprodukten R^2 -COOH (II), Carbonsäureanhydrid (V) und R^1 -COOH zur Ameisensäure (I) zu erhöhen. So führt beispielsweise die zusätzliche Zufuhr von Methanol bei der Carbonylierung von Essigsäuremethylester zur Bildung von Essigsäure neben Essigsäureanhydrid aus der Carbonylierung des Essigsäuremethylesters.
- 10 Ferner ist es auch möglich, dem zu carbonylierenden Carbonsäureester (IV) als weitere Komponente zusätzlich Wasser, Carbonsäureester (IV), Ameisensäureester (I) oder Ether der allgemeinen Formeln R^1 -O- R^1 , R^1 -O- R^2 oder R^2 -O- R^2 zuzuführen.

15

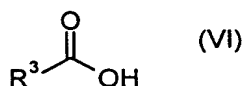
Beim erfindungsgemäßen Verfahren kann die gesamte Menge des erhaltenen Carbonsäureanhydrids (V) oder auch nur ein Teil davon dem Umanhydridisierungsschritt (c) zugeführt werden. Bei der letztgenannten Variante kann ein Teil des gebildeten Carbonsäureanhydrids (V) als Endprodukt erhalten werden. Der verbleibende Teil des Carbonsäureanhydrids (V) wird dem

20 Umanhydridisierungsschritt (c) zugeführt.

In Schritt (c) umanhydridisiert man mindestens einen Teil, bevorzugt mindestens 5%, besonders bevorzugt mindestens 10% und ganz besonders bevorzugt mindestens 50% des in Schritt (b) gebildeten Carbonsäureanhydrids (V) durch Umsetzung mit einer Carbonsäure (VI).

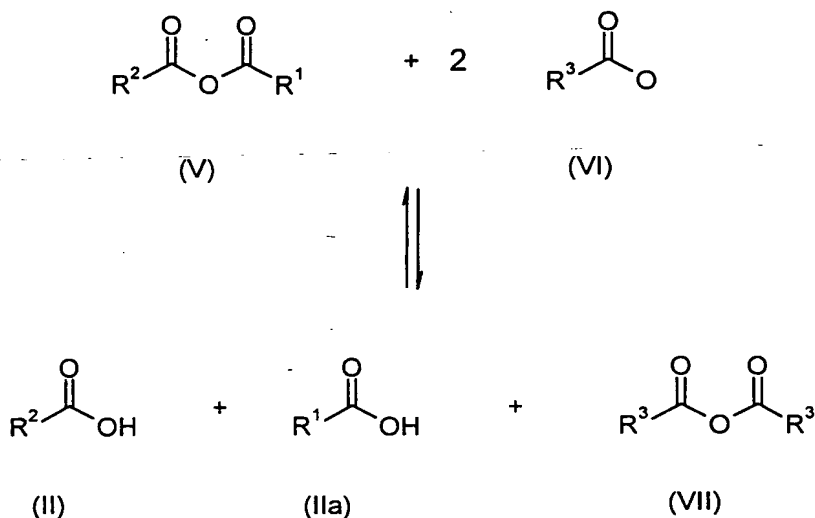
25

Die einzusetzende Carbonsäure besitzt die allgemeine Formel (VI)



- 30 in der der Rest R^3 für einen Kohlenstoff enthaltenden organischen Rest steht. Unter einem Kohlenstoff enthaltenden organischen Rest ist bevorzugt ein unsubstituierter oder substituierter, aliphatischer, aromatischer oder araliphatischer Rest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, welcher ein oder mehrere Heteroatome, wie etwa Sauerstoff, Stickstoff oder Schwefel, wie beispielsweise -O-, -S-, -NR-, -CO- und/oder -N= in aliphatischen oder aromatischen Systemen, enthalten
- 35 kann, und/oder durch eine oder mehrere funktionelle Gruppen, welche beispielsweise Sauerstoff, Stickstoff, Schwefel und/oder Halogen enthalten können, wie beispielsweise durch Fluor, Chlor, Brom, Iod und/oder eine Cyanogruppe, substituiert sein kann, zu verstehen.

Bei der genannten Umanhydridisierung in Schritt (c) handelt es sich um eine Gleichgewichtsreaktion. Gemäß dem folgenden Reaktionsschema werden die Edukte Carbonsäureanhydrid (V) und Carbonsäure (VI) umgesetzt zu den Produkten Carbonsäure (II), Carbonsäure (IIa) und Carbonsäureanhydrid (VII).



Beim erfindungsgemäßen Verfahren können in Schritt (c) die bekannten Verfahren zur Umanhydridisierung eingesetzt werden. Geeignete Verfahren sind beispielsweise in DE-A 35 10 035, EP-A 0 231 689, DE-A 36 44 222 und EP-A 1 231 201 beschrieben.

Um die Reaktionsgeschwindigkeit zu erhöhen ist es im Allgemeinen vorteilhaft, die Umanhydridisierung in Gegenwart von Katalysatoren durchzuführen. Als Katalysatoren eignen sich insbesondere saure oder basische Substanzen sowie geeignete Metallionen.

Werden saure Substanzen als Katalysatoren eingesetzt, so können diese unter den Reaktionsbedingungen prinzipiell fest, flüssig oder gasförmig vorliegen. Als geeignete feste saure oder basische Katalysatoren seien beispielsweise saure oder basische Ionentauscher und saure oder basische Oxide, wie etwa Zeolithe, Aluminosilikate, $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ oder Übergangsmetalloxide genannt. Als geeignete flüssige oder gasförmige saure Katalysatoren seien organische oder anorganische Säuren, welche einen niedrigeren pKa-Wert als die Carbonsäure (VI) und die Carbonsäure (II) aufweisen, genannt. Als organische oder anorganische Säuren werden vorzugsweise Schwefelsäure, aliphatische oder aromatische Sulfonsäuren oder Phosphorsäure eingesetzt.

Die Menge an organischer oder anorganischer Säure liegt zweckmäßigerweise bei 0,01 bis 2 Mol-%, bevorzugt bei 0,1 bis 2 Mol-%, bezogen auf die eingesetzte Carbonsäure (VI).

16

Werden Metallionen als Katalysatoren eingesetzt, so handelt es sich bevorzugt um Metallionen der 1. bis 13. Gruppe des Periodensystems. Als bevorzugt sind die Metallionen von Cobalt, Chrom, Nickel, Mangan, Eisen, Lithium, Natrium, Kalium, Magnesium, Barium, Kalzium, Kupfer, Zink, Zirkon, Titan, Lanthan, Scandium, Wolfram, Cer, Molybdän, Thorium, Yttrium, Niob, Tantal, Hafnium, Rhenium, Aluminium und Vanadium genannt. Die Konzentration an Metallionen im Reaktionsansatz liegt zweckmäßigerweise bei 5 bis 1000 Gew.-ppm, bevorzugt 50 bis 500 Gew.-ppm.

Die Umanhydridisierung kann in der Flüssigphase als auch in der Gasphase durchgeführt werden. Bei der Umanhydridisierung in der Gasphase setzt man bevorzugt heterogene Katalysatoren, wie beispielsweise die genannten Ionentauscher oder sauren Oxide ein. Bei der Umanhydridisierung in der Flüssigphase verwendet man als Katalysatoren bevorzugt die genannten organischen oder anorganischen Säuren oder Metallionen. Bevorzugt führt man die Umanhydridisierung in der Flüssigphase oder Flüssig-/Gasphase durch.

Im Allgemeinen führt man die Umanhydridisierung bei einer Temperatur von 20 bis 300°C und bevorzugt von 30 bis 200°C durch. Der Druck beträgt in der Regel 0,001 bis 5 MPa abs und bevorzugt 0,01 bis 0,5 MPa abs.

Die Umanhydridisierung kann in Gegenwart eines zusätzlichen inerten, polaren Lösungsmittels erfolgen. Als inerte Lösungsmittel sind Lösungsmittel zu verstehen, welche unter den eingestellten Reaktionsbedingungen chemisch nicht mit den eingesetzten Verbindungen, d.h. den Edukten, den Produkten sowie den Katalysatoren, reagieren. Als geeignete Lösungsmittel seien beispielsweise aromatische Kohlenwasserstoffe oder Polyether genannt. Lösungsmittel werden in der Regel bei Umesterungen eingesetzt, bei denen Edukte und/oder Produkte zugegen sind, welche bei der gewünschten Temperatur, dem gewünschten Druck und den gewünschten Mengenverhältnissen der Edukte und Produkte im lösungsmittelfreien Reaktionsgemisch nur unzureichend löslich sind. Sind die Edukte und die Produkte unter den gewählten Bedingungen auch im lösungsmittelfreien Reaktionsgemisch löslich, so führt man die Umanhydridisierung bevorzugt ohne Zusatz eines Lösungsmittels aus.

Die Edukte Carbonsäureanhydrid (V) und Carbonsäure (VI) werden im Allgemeinen in der jeweils stöchiometrisch erforderlichen Menge zugegeben. Gegebenenfalls ist von Vorteil, einen Überschuß an Carbonsäureanhydrid (V) einzusetzen, um das Gleichgewicht in Richtung des gewünschten Carbonsäureanhydrids (VII) zu verschieben und einen nach außen hin vollständigen Umsatz der eingesetzten Carbonsäure (VI) zu erreichen. Dieser Überschuß an Carbonsäureanhydrid (V) beträgt vorteilhafterweise bis zu 0,5 Mol pro Mol Carbonsäure (VI).

Die Umanhydridisierung kann diskontinuierlich oder kontinuierlich erfolgen. Bevorzugt ist ein kontinuierliches Verfahren unter kontinuierlicher Zufuhr der Edukte Carbonsäureanhydrid (V) und Carbonsäure (VI) sowie unter kontinuierlicher Abfuhr des Reaktionsgemisches zur weiteren Aufarbeitung beziehungsweise unter kontinuierlicher Abfuhr des gewünschten Produkts Carbonsäureanhydrid (VII) sowie der gebildeten Carbonsäuren (II) und (IIa) und gegebenenfalls des überschüssigen Carbonsäureanhydrids (V).

Für die Umanhydridisierung können beim erfindungsgemäßen Verfahren prinzipiell alle, für Umanhydridisierungsreaktionen bekannten Reaktionsapparate eingesetzt werden. Als geeignete Reaktionsapparate für die Umsetzung in der Flüssigphase seien beispielsweise Rührkesselreaktoren, Destillationskolonnen, Reaktivkolonnen und Membranreaktoren genannt. Um einen hohen Umsatz zu erreichen, ist es vorteilhaft, mindestens eines der beiden Produkte, bevorzugt alle Produkte, das heißt das Carbonsäureanhydrid (VII) und die Carbonsäuren (II) und (IIa), stetig aus dem Reaktionssystem zu entfernen.

Beim Einsatz eines Rührkesselreaktors wird dies beispielsweise durch eine kontinuierliche Entnahme des Reaktionsgemisches, nachfolgender Abtrennung der Produkte und Rückführung der nicht-umgesetzten Edukte sowie gegebenenfalls des Katalysators erreicht. Die nachfolgende Abtrennung erfolgt im Allgemeinen durch den Einsatz einer oder mehrerer Destillationskolonnen. Die Ausarbeitung eines, für das konkrete System geeigneten Trennverfahrens ist mit dem üblichen Fachkönnen möglich.

Bevorzugt ist die Durchführung der Umanhydridisierungsreaktion in einer Destillations- oder Reaktivkolonne. Ein für das erfindungsgemäße Verfahren geeignetes Verfahren ist beispielsweise in DE-A 35 10 035 beschrieben. Bei der Umanhydridisierung in einer Destillations- oder Reaktivkolonne erfolgt die Reaktion bevorzugt im mittleren Bereich der Kolonne. Das Carbonsäureanhydrid (V) und die Carbonsäure (VI) werden dabei seitlich im Mittelteil der Kolonne zugeführt. Im Allgemeinen und insbesondere beim Einsatz von Essigsäureanhydrid als Carbonsäureanhydrid (V) ist die gebildete Carbonsäure (II) und (IIa), welche beim Einsatz von Essigsäureanhydrid identisch ist und es sich um Essigsäure handelt, die bei der niedrigsten Temperatur siedende Komponente. Sie wird daher in der Regel kontinuierlich über Kopf abgeführt. Das gebildete Carbonsäureanhydrid (VII) ist im Allgemeinen die bei der höchsten Temperatur siedende Komponente und wird in der Regel kontinuierlich über den Sumpf entnommen. Um in der Kolonne eine entsprechende Reaktionszone zu ermöglichen, ist es besonders vorteilhaft, das Carbonsäureanhydrid (V) unterhalb der Carbonsäure (VI) zuzugeben, so dass sich die Reaktionspartner im Gegenstromprinzip begegnen. Die Zugabe im Gegenstromprinzip führt des Weiteren auch zu einer Erhöhung des Umsatzes, da beispielsweise im unteren Bereich der Kolonne eine hohe Konzentration an Carbonsäureanhydrid (V) vorliegt, welche in Verbindung mit einer eher

18

niedrigeren Konzentration an Carbonsäure (VI) das Gleichgewicht in Richtung des gewünschten Produkts Carbonsäureanhydrid (VII) verschiebt. Ferner ist es aber auch möglich, das Carbonsäureanhydrid (V) und die Carbonsäure (VI) zusammen an einer Stelle in die Kolonne zu geben.

5 Dies mag beispielsweise von Vorteil sein, wenn beide Edukte identische oder sehr ähnliche Siedepunkte aufweisen. Wird ein heterogener Katalysator eingesetzt, so befindet sich dieser bevorzugt in Form immobilisierter Packungen oder Beschichtungen innerhalb des Kolonnenbereichs. Werden homogene Katalysatoren eingesetzt, so werden diese als weitere Komponente, in der Regel ebenfalls kontinuierlich, der Kolonne zugeführt. Metallionen als homogene Katalysatoren werden in der Regel im oberen Bereich der Kolonne zugeführt und über den

10 Sumpf ausgetragen, vom Sumpfprodukt abgetrennt und in der Regel rückgeführt. So werden beispielsweise flüssige Säuren, welche über das Sumpfprodukt abgeführt werden, bevorzugt im oberen Bereich der Kolonne zugeführt. Analog der Beschreibung zum Einsatz von Metallionen, werden die mit dem Sumpf ausgetragenen organischen oder anorganischen Säuren ebenfalls vom Carbonsäureanhydrid (VII) abgetrennt und im Allgemeinen zurückgeführt. Organische oder

15 anorganische Säuren werden in der Regel in dem zur Entnahme eher entgegengesetzten Bereich zugeführt, so dass diese in der Kolonne verteilt vorliegen. So werden beispielsweise höhersiedende organische oder anorganische Säuren, welche entsprechend den in der Kolonne vorliegenden Bedingungen über den Sumpf entnommen werden, bevorzugt im oberen Bereich zugegeben.

20

Entsprechend der obigen Ausführung ist es beim erfindungsgemäßen Verfahren besonders vorteilhaft, die Umanhydridisierung in Schritt (c) in einer kontinuierlich betriebenen Destillationskolonne durchzuführen und die gebildeten Reaktionsprodukte Carbonsäure (II) und Carbonsäureanhydrid (VII) kontinuierlich abzuführen.

25

Als geeignete Reaktionsapparate für die Umsetzung in der Gasphase seien beispielsweise Strömungsrohre oder Schachtreaktoren genannt.

30

Die weitere und gegebenenfalls erforderliche Aufreinigung der erhaltenen Produkte kann bei Kenntnis der Edukte, Produkte und gegebenenfalls des Katalysators mit dem üblichen Fachwissen entwickelt werden.

35

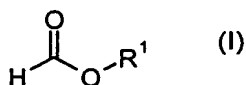
Abbildung 1 zeigt ein Blockdiagramm des erfindungsgemäßen Verfahrens. Ameisensäureester (I) und Carbonsäure (II) werden in Block "A" (Umesterung/Trennung) unter Bildung von Ameisensäure (III) und Carbonsäureester (IV) umgesetzt. Die abgetrennte Ameisensäure (III) wird als Endprodukt abgeführt. Der abgetrennte Carbonsäureester (IV) wird über einen optional vorhandenen Block "B" (Ausschleusung Carbonsäureester), bei dem gegebenenfalls ein Teil des gebildeten Carbonsäureesters (IV) als Endprodukt ausgeschleust werden kann, dem Block "C" (Car-

- bonylierung) zugeführt. Unter Zufuhr von Kohlenmonoxid wird Carbonsäureanhydrid (V) gebildet. Das Carbonsäureanhydrid (V) wird über einen optional vorhandenen Block "D" (Ausschleusung Carbonsäureanhydrid), bei dem gegebenenfalls ein Teil des gebildeten Carbonsäureanhydrids (V) als Endprodukt ausgeschleust werden kann, dem Block "E" (Umanhydridisierung) zugeführt. Dort wird unter Zufuhr von Carbonsäure (VI) Carbonsäureanhydrid (VII) und Carbonsäure (II) sowie für den Fall des Einsatzes eines asymmetrischen Carbonsäureanhydrids (V) auch Carbonsäure (IIa) gebildet und als Produkte ausgeschleust.

- In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens setzt man mindestens einen Teil der in Schritt (c) gebildeten Carbonsäure (II) zu Schritt (a) zurück. Für das erfindungsgemäße Verfahren ist es dabei besonders vorteilhaft, insgesamt etwa die Menge an Carbonsäure (II) zu Schritt zurückzuführen, welche dort für die Aufrechterhaltung des Kreislaufs nötig ist. Um die Aufpegelung unerwünschter Nebenprodukte zu vermeiden, ist es gegebenenfalls vorteilhaft, geringfügig weniger Carbonsäure (II) als erforderlich zu Schritt (a) zurückzuführen und die Differenz durch die Zufuhr frischer Carbonsäure (II) zu decken.

- Abbildung 2 zeigt ein Blockdiagramm des bevorzugten erfindungsgemäßen Verfahrens. Für die Blöcke "A" bis "E" sei auf die Beschreibung des Blockdiagramms von Abbildung 1 verwiesen. Bei diesem bevorzugten Verfahren wird nun die aus Block "E" (Umanhydridisierung) stammende Carbonsäure (II) über einen optional vorhandenen Block "F" (Ausschleusung Carbonsäure), bei dem gegebenenfalls ein Teil der gebildeten Carbonsäure (II) als Endprodukt ausgeschleust werden kann, dem Block "A" (Umesterung/Trennung) zugeführt.

Beim erfindungsgemäßen Verfahren setzt man bevorzugt einen Ameisensäureester (I)



ein, bei dem der Rest R^1 für

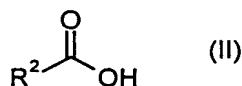
- einen unsubstituierten oder substituierten, unverzweigten oder verzweigten, acyclischen oder cyclischen C_1 - bis C_{12} -Alkylrest, wie beispielsweise Methyl, Ethyl, 1-Propyl, 2-Propyl, 1-Butyl, 2-Butyl, 2-Methyl-1-propyl, 2-Methyl-2-propyl, 1-Pentyl, 2-Pentyl, 3-Pentyl, 3-Methyl-2-butyl, 2-Methyl-2-butyl, Hexyl, Heptyl, 2-Ethyl-1-pentyl, Octyl, 2,4,4-Trimethyl-1-pentyl, Nonyl, 1,1-Dimethyl-1-heptyl, Decyl, Undecyl, Dodecyl, Phenylmethyl, 2-Phenylethyl, 3-Phenylpropyl, Cyclopentyl, Cyclopentylmethyl, 2-Cyclopentylethyl, 3-Cyclopentylpropyl, Cyclohexyl, Cyclohexylmethyl, 2-Cyclohexylethyl oder 3-Cyclohexylpropyl; oder

- einen unsubstituierten oder substituierten, unverzweigten oder verzweigten, acyclischen oder cyclischen C₂- bis C₁₂-Alkenylrest, wie beispielsweise Vinyl (Ethenyl), 1-Propenyl, 2-Propenyl, 1-Methylvinyl, 3-Butenyl, cis-2-Butenyl, trans-2-Butenyl, cis-1-Butenyl, trans-1-Butenyl, Pentenyl, Hexenyl, Heptenyl, Octenyl, Nonenyl, Decenyl, 3-Cyclopentenyl, 2-Cyclohexenyl, 3-Cyclohexenyl oder 2,5-Cyclohexadienyl;

steht.

- 10 Besonders bevorzugt setzt man einen Ameisensäureester (I) ein, bei dem der Rest R¹ für einen unsubstituierten, unverzweigten oder verzweigten, acyclischen C₁- bis C₆-Alkylrest, konkret Methyl, Ethyl, 1-Propyl, 2-Propyl, 1-Butyl, 2-Butyl, 2-Methyl-1-propyl, 2-Methyl-2-propyl, 1-Pentyl und 1-Hexyl steht. Ganz besonders bevorzugt setzt man Ameisensäuremethylester, Ameisensäureethylester, Ameisensäurepropylester und Ameisensäurebutylester und insbesondere Ameisensäuremethylester ein.

Beim erfindungsgemäßen Verfahren setzt man bevorzugt eine Carbonsäure (II)



20

ein, bei der der Rest R² für

- einen unsubstituierten oder substituierten, unverzweigten oder verzweigten, acyclischen oder cyclischen C₁- bis C₁₂-Alkylrest, wie beispielsweise Methyl, Ethyl, 1-Propyl, 2-Propyl, 1-Butyl, 2-Butyl, 2-Methyl-1-propyl, 2-Methyl-2-propyl, 1-Pentyl, 2-Pentyl, 3-Pentyl, 3-Methyl-2-butyl, 2-Methyl-2-butyl, Hexyl, Heptyl, 2-Ethyl-1-pentyl, Octyl, 2,4,4-Trimethyl-1-pentyl, Nonyl, 1,1-Dimethyl-1-heptyl, Decyl, Undecyl, Dodecyl, Phenylmethyl, 2-Phenylethyl, 3-Phenylpropyl, Cyclopentyl, Cyclopentylmethyl, 2-Cyclopentylethyl, 3-Cyclopentylpropyl, Cyclohexyl, Cyclohexylmethyl, 2-Cyclohexylethyl, 3-Cyclohexylpropyl, Chlormethyl, Dichlormethyl, Trichlormethyl; oder
- einen unsubstituierten oder substituierten, unverzweigten oder verzweigten, acyclischen oder cyclischen C₂- bis C₁₂-Alkenylrest, wie beispielsweise Vinyl (Ethenyl), 1-Propenyl, 2-Propenyl, 1-Methylvinyl, 3-Butenyl, cis-2-Butenyl, trans-2-Butenyl, cis-1-Butenyl, trans-1-Butenyl, Pentenyl, Hexenyl, Heptenyl, Octenyl, Nonenyl, Decenyl, 3-Cyclopentenyl, 2-Cyclohexenyl, 3-Cyclohexenyl oder 2,5-Cyclohexadienyl;

steht.

Besonders bevorzugt setzt man eine Carbonsäure (II) ein, bei der der Rest R^2 für

5

- einen unsubstituierten oder substituierten, unverzweigten oder verzweigten, acyclischen C_1 - bis C_6 -Alkylrest, konkret Methyl, Ethyl, 1-Propyl, 2-Propyl, 1-Butyl, 2-Butyl, 2-Methyl-1-propyl, 2-Methyl-2-propyl, 1-Pentyl, 2-Pentyl, 3-Pentyl, 3-Methyl-2-butyl, 2-Methyl-2-butyl, Hexyl, Chlormethyl, Dichlormethyl oder Trichlormethyl; oder

10

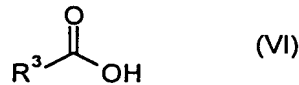
- einen unsubstituierten, unverzweigten oder verzweigten, acyclischen C_2 - bis C_6 -Alkenylrest, wie beispielsweise Vinyl (Ethenyl), 1-Propenyl, 2-Propenyl, 1-Methylvinyl, 3-Butenyl, cis-2-Butenyl, trans-2-Butenyl, cis-1-Butenyl, trans-1-Butenyl, Pentenyl oder Hexenyl;

15

steht. Ganz besonders bevorzugt setzt man Essigsäure und Propionsäure, insbesondere Essigsäure ein.

Beim erfindungsgemäßen Verfahren setzt man bevorzugt eine Carbonsäure (VI)

20



ein, bei der der Rest R^3 für

25

- einen unsubstituierten oder substituierten, unverzweigten oder verzweigten, acyclischen oder cyclischen C_2 - bis C_{30} -Alkylrest, wie beispielsweise Ethyl, 1-Propyl, 2-Propyl, 1-Butyl, 2-Butyl, 2-Methyl-1-propyl, 2-Methyl-2-propyl, 1-Pentyl, 2-Pentyl, 3-Pentyl, 3-Methyl-2-butyl, 2-Methyl-2-butyl, Hexyl, Heptyl, 2-Ethyl-1-pentyl, Octyl, 2,4,4-Trimethyl-1-pentyl, Nonyl, 1,1-Dimethyl-1-heptyl, Decyl, Undecyl, Dodecyl, Tridecyl, Tetradecyl, Pentadecyl, Hexadecyl, Heptadecyl, Octadecyl, Nonadecyl, Icosyl, Henicosyl, Docosyl, Tricosyl, Tetracosyl, Pentacosyl, Hexacosyl, Heptacosyl, Octacosyl, Nonacosyl, Triacontyl, Phenylmethyl, 2-Phenylethyl, 3-Phenylpropyl, Cyclopentyl, 2-Carboxy-cyclopentyl, Cyclopentylmethyl, 2-Cyclopentylethyl, 3-Cyclopentylpropyl, Cyclohexyl, 2-Carboxy-cyclohexyl, Cyclohexylmethyl, 2-Cyclohexylethyl, 3-Cyclohexylpropyl, Chlormethyl, Dichlormethyl oder Trichlormethyl;

30

35

22

- einen unsubstituierten oder substituierten, unverzweigten oder verzweigten, acyclischen oder cyclischen C₂- bis C₃₀-Alkenylrest, C₂- bis C₃₀-Alkadienylrest oder C₂- bis C₃₀-Alkatrienylrest, wie beispielsweise Vinyl (Ethenyl), 1-Propenyl, 2-Propenyl, 1-Methylvinyl, 3-Butenyl, cis-2-Butenyl, trans-2-Butenyl, cis-1-Butenyl, trans-1-Butenyl, Pentenyl, Hexenyl, Heptenyl, Octenyl, Nonenyl, Decenyl, cis-8-Heptadecenyl, trans-8-Heptadecenyl, cis,cis-8,11-Heptadecadienyl, cis,cis,cis-8,11,14-Heptadecatrienyl, 3-Cyclopentenyl, 2-Cyclohexenyl, 3-Cyclohexenyl oder 2,5-Cyclohexadienyl;
- einen unsubstituierten oder mit einem oder mehreren C₁- bis C₄-Alkylresten substituierten C₆- bis C₂₀-Aryl- oder C₃- bis C₂₀-Heteroaryl-Rest, wie beispielsweise Phenyl, 2-Carboxyphenyl, 2,4,5-Tricarboxy-phenyl, 2-Methylphenyl (o-Tolyl), 3-Methylphenyl (m-Tolyl), 4-Methylphenyl (p-Tolyl), 2,6-Dimethylphenyl, 2,4-Dimethylphenyl, 2,4,6-Trimethylphenyl, 2-Methoxyphenyl, 3-Methoxyphenyl, 4-Methoxyphenyl, 1-Naphthyl, 2-Naphthyl, 2-Carboxy-1-naphthyl, 3-Carboxy-2-naphthyl, 3,6,7-Tricarboxy-2-naphthyl, 8-Carboxy-1-naphthyl, 4,5,8-Tricarboxy-1-naphthyl, 2-Carboxy-1-anthracenyl, 3-Carboxy-2-anthracenyl, 3,6,7-Tricarboxy-2-anthracenyl, 4,9,10-Tricarboxy-3-perylen oder 4,3',4'-Tricarboxy-3-benzophenonyl;

steht.

Besonders bevorzugt setzt man als Carbonsäure (VI) Propionsäure, Buttersäure, Pentansäure, Hexansäure, 2-Ethyl-hexansäure, Acrylsäure, Methacrylsäure, Phthalsäure, Benzol-1,2,4,5-tetracarbonsäure (Pyromellitsäure), Benzophenon-3,3',4,4'-tetracarbonsäure, Naphthalin-2,3,6,7-tetracarbonsäure oder Naphthalin-1,4,5,8-tetracarbonsäure ein.

Besonders bevorzugt stellt man beim erfindungsgemäßen Verfahren als Carbonsäureanhydrid (VII) Propionsäureanhydrid, Buttersäureanhydrid, Acrylsäureanhydrid, Methacrylsäureanhydrid und/oder Benzol-1,2,4,5-tetracarbonsäure (Pyromellitsäure) her.

Besonders bevorzugt stellt man beim erfindungsgemäßen Verfahren

(i) Ameisensäure (III);

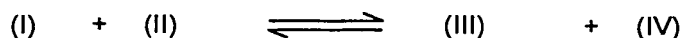
(ii) als Carbonsäure mit mindestens zwei Kohlenstoffatomen (II) und/oder deren Derivaten Essigsäure, Essigsäuremethylester und/oder Essigsäureanhydrid; und

23

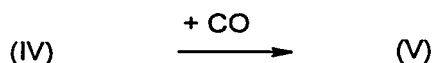
- (iii) als Carbonsäureanhydrid (VII) Propionsäureanhydrid, Buttersäureanhydrid, Acrylsäureanhydrid, Methacrylsäureanhydrid und/oder Benzol-1,2,4,5-tetracarbonsäure (Pyromellitsäure)

5 her.

Beim erfindungsgemäßen Verfahren setzt man bei der Umesterung in Schritt (a) den Ameisensäureester (I) und die Carbonsäure (II) im Allgemeinen in einem Verhältnis von 1:1 ein, wobei die relativen Konzentrationen im Reaktionsgemisch gegebenenfalls davon abweichen können. Die Carbonsäure (II) wird dabei als Edukt, als Rückführungsstrom aus Schritt (c) oder als Mischform von beiden zugeführt. Pro Mol an umgesetztem Ameisensäureester (I) sowie an umgesetzter Carbonsäure (II) entsteht entsprechend der Reaktionsgleichung



ein Mol Ameisensäure (III) als abzuführendes Produkt sowie ein Mol Carbonsäureester (IV). Da mindestens ein Teil des in Schritt (a) gebildeten Carbonsäureesters (IV) zum entsprechenden Carbonsäureanhydrid (V) carbonyliert wird, wird entsprechend der Reaktionsgleichung



aus einem Mol Carbonsäureester (IV) ein Mol Carbonsäureanhydrid (V) gebildet. Da mindestens ein Teil des in Schritt (b) gebildeten Carbonsäureanhydrids (V) in der Umanhydridisierung unter Zufuhr der Carbonsäure (VI) eingesetzt wird, wird entsprechend der Reaktionsgleichung



aus einem Mol Carbonsäureanhydrid (V) und zwei Mol Carbonsäure (VI) ein Mol Carbonsäureanhydrid (VII), ein Mol Carbonsäure (II) und ein Mol Carbonsäure (IIa), wobei für den Fall des Einsatzes eines symmetrischen Carbonsäureanhydrids (V) entsprechend zwei Mol Carbonsäure (II) gebildet werden, die Carbonsäuren (II) und (IIa) dann identisch sind. Die gebildete Carbonsäure (II) kann als Produkt abgeführt oder der Umesterung in Schritt (a) wieder zugeführt werden.

35 Tabelle 1 enthält eine Übersicht der bevorzugten Verfahrensvarianten unter Berücksichtigung der stöchiometrischen Verhältnisse, wobei die gebildete Ameisensäure (III) als Bezugsgröße verwendet wurde. Die letzte Spalte enthält die erforderlichen Verfahrensböcke, wobei der Über-

sichtigkeit halber auf die Nennung der optionalen Blöcke zur Ausschleusung möglicher Zwischenprodukte verzichtet wurde.

Ausführungsform 1: Herstellung von Ameisensäure, Carbonsäureanhydrid (VII) und Essigsäure

5

Ein vereinfachtes Verfahrensfliessbild ist in Abbildung 3 dargestellt. Ameisensäuremethylester (I) und Essigsäure (II) werden dem Reaktor (A), welcher exemplarisch als Rührkessel dargestellt ist, über Leitung (0) und (1) kontinuierlich zugeführt. Als Reaktor (A) können hierfür jedoch auch andere geeignete Reaktionsapparate, wie beispielsweise weiter oben unter Schritt (a) beschrieben, eingesetzt werden. Im Reaktor (A) findet in Gegenwart des eingesetzten Katalysators die Umesterung zur Ameisensäure (III) und dem Essigsäuremethylester (IV) statt. Das Reaktionsgemisch, welches Ameisensäuremethylester (I), Essigsäure (II), Ameisensäure (III), Essigsäuremethylester (IV) sowie den eingesetzten Katalysator enthält, wird kontinuierlich dem Reaktor (A) entnommen und über Leitung (2) der destillativen Aufarbeitung, welche in Form der Kolonnen (B), (C) und (D) exemplarisch dargestellt ist, zugeführt. Über Leitung (3) werden nicht-umgesetzter Ameisensäuremethylester (I) und eventuell gebildete Leichtsieder dem Reaktor (A) rückgeführt. Ameisensäure (III) wird über Leitung (7) entnommen. Über Leitung (8) werden nicht-umgesetzte Essigsäure (II), Katalysator und eventuell gebildete Hochsieder dem Reaktor (A) rückgeführt. Es versteht sich von selbst, dass je nach Bedarf ein Teil des Stroms (8) zur Vermeidung einer Aufpegelung von Hochsiedern kontinuierlich oder diskontinuierlich ausgeschleust und gegebenenfalls weiter aufgearbeitet werden kann. Essigsäuremethylester (IV) wird über Leitung (5) weitergeleitet. Im Allgemeinen ist es von Vorteil, für die beiden Kolonnen (B) und (C) eine Trennwandkolonne einzusetzen. Strom (3) wird dabei als Kopfstrom, Strom (5) als Seitenstrom und Strom (6) als Sumpfstrom abgeführt.

Über die optionale Leitung (10) ist gegebenenfalls eine Ausschleusung von Essigsäuremethylester (IV) möglich.

Essigsäuremethylester (IV) wird über Leitung (9) dem Reaktor (E), welcher exemplarisch als Rührkessel dargestellt ist, zur Carbonylierung kontinuierlich zugeführt. Als Reaktor (E) können hierfür jedoch auch andere geeignete Reaktionsapparate, wie beispielsweise weiter oben unter Schritt (b) beschrieben, eingesetzt werden. Im Reaktor (E) findet in Gegenwart des eingesetzten Katalysators die Carbonylierung unter Zufuhr von Kohlenmonoxid über Leitung (11) zum Essigsäureanhydrid (V) statt. Das Reaktionsgemisch, welches nicht-umgesetzten Essigsäuremethylester (IV), Essigsäureanhydrid (V) sowie den eingesetzten Katalysator enthält, wird kontinuierlich dem Reaktor (E) entnommen, im Allgemeinen vom Katalysator befreit, beispielsweise in einem Flashverdampfer (der Übersichtlichkeit halber nicht dargestellt); und über Leitung (12) der

25

destillativen Aufarbeitung, welche in Form der Kolonne (F) exemplarisch dargestellt ist, zugeführt. Über Leitung (13) werden nicht-umgesetzter Essigsäuremethylester (IV) und eventuell gebildete Leichtsieder dem Reaktor (E) rückgeführt. Das Sumpfprodukt der Kolonne (F), welches Essigsäureanhydrid (V) sowie eventuell gebildete Hochsieder enthält, wird über Leitung (14) entnommen und im Allgemeinen in einer weiteren Kolonne (der Übersichtlichkeit halber nicht dargestellt) in Essigsäureanhydrid (V) und Hochsieder getrennt. Der Katalysator enthaltende Strom wird in der Regel wieder dem Reaktor (E) rückgeführt. Es versteht sich von selbst, dass je nach Bedarf ein Teil des Hochsieder enthaltenden Stroms zur Vermeidung einer Aufpegelung von Hochsiedern kontinuierlich oder diskontinuierlich ausgeschleust und gegebenenfalls weiter aufgearbeitet werden kann.

Über die optionale Leitung (15) ist gegebenenfalls eine Ausschleusung von Essigsäureanhydrid (V) möglich.

Essigsäureanhydrid (V) wird über Leitung (16) dem Reaktor (G), welcher exemplarisch als Kolonne dargestellt ist, zur Umanhydridisierung kontinuierlich zugeführt. In der Kolonne (G) findet in Gegenwart des eingesetzten Katalysators die Umanhydridisierung unter Zufuhr der Carbonsäure (VI) über Leitung (17) zum Carbonsäureanhydrid (VII) und Essigsäure (II) statt. Das Kopfprodukt der Kolonne (G), welches Essigsäure (II), nicht-umgesetztes Essigsäureanhydrid (V) und eventuell gebildete Leichtsieder enthält, wird über Leitung (19) entnommen und im Allgemeinen in einer weiteren Kolonne (der Übersichtlichkeit halber nicht dargestellt) weiter aufgetrennt. Essigsäure (II) wird als Produkt abgeführt, Essigsäureanhydrid (V) im Allgemeinen wieder zur Kolonne (G) rückgeführt und die Leichtsieder ausgeschleust. Alternativ ist es natürlich auch möglich, das im Kopfprodukt der Kolonne (G) eventuell enthaltene Essigsäureanhydrid (V) mit Wasser zur Essigsäure zu hydrolysieren. Das Sumpfprodukt der Kolonne (G), welches Carbonsäureanhydrid (VII), sowie eventuell den Katalysator und gebildete Hochsieder enthält, wird über Leitung (18) entnommen und im Allgemeinen in einer weiteren Kolonne (der Übersichtlichkeit halber nicht dargestellt) in Carbonsäureanhydrid (V), Katalysator und Hochsieder getrennt. Der Katalysator enthaltende Strom wird in der Regel wieder zur Kolonne (G) zurückgeführt und das Carbonsäureanhydrid (V) als Produkt abgeführt.

Alternativ kann anstelle der Kolonne (G) zur Umanhydridisierung auch eine Hintereinanderschaltung eines Reaktors, wie beispielsweise eines Rührkessels, und eine beziehungsweise mehrere hintereinandergeschaltete Destillationskolonnen zur Aufarbeitung des Reaktionsgemisches eingesetzt werden.

26

Ausführungsform 2: Herstellung von Ameisensäure, Carbonsäureanhydrid (VII) und Essigsäure (mit Essigsäurekreislauf)

- Ein vereinfachtes Verfahrensfliessbild ist in Abbildung 4 dargestellt. Die dem Reaktor (A) über Leitung (20) zugeführte Essigsäure (II) stammt zum überwiegenden Teil, bevorzugt vollständig, aus dem Essigsäurekreislauf. Bei Bedarf ist jedoch auch eine Zugabe von zusätzlicher Essigsäure über Leitung (1) möglich. Die Umesterung, die Carbonylierung und die Umanhydridisierung werden wie in Ausführungsform 1 beschrieben durchgeführt, worauf explizit verwiesen sei.
- 10 Anstatt die bei der Umanhydridisierung gebildete Essigsäure (II) vollständig über Leitung (19) als Produkt abzuführen wird in dieser bevorzugten Ausführungsform die für die Umesterung in Schritt (a) erforderliche Essigsäure (II) über Leitung (20) wieder dem Reaktor (A) zugeführt, womit sich der Kreislauf schließt. Überschüssige Essigsäure (II) kann natürlich über Leitung (19) als Produkt entnommen werden.

15

Ausführungsform 3: Herstellung von Ameisensäure, Carbonsäureanhydrid (VII) und Essigsäureanhydrid (mit Essigsäurekreislauf)

- Die ebenfalls bevorzugte Ausführungsform 3 entspricht im Wesentlichen der Ausführungsform 2, jedoch mit dem Unterschied, dass über Leitung (15) ein Teil des gebildeten Essigsäureanhydrids (V) als Produkt abgeführt und nur der zur Aufrechterhaltung des Essigsäurekreislaufes erforderliche Anteil zur Umanhydridisierung weitergeleitet wird. Daher wird in dieser Ausführungsform die gesamte Essigsäure, welche bei der Umanhydridisierung gebildet wird, über Leitung (20) zur Umesterung zurückgeführt.

25

- Das erfindungsgemäße Verfahren ermöglicht die Herstellung von (i) Ameisensäure, (ii) einer Carbonsäure mit mindestens zwei Kohlenstoffatomen und/oder deren Derivaten, wie beispielsweise einem Carbonsäureester oder einem Carbonsäureanhydrid, und (iii) eines weiteren Carbonsäureanhydrids, auf Basis einer gut zugänglichen und wirtschaftlich attraktiven Rohstoffbasis. So basieren beispielsweise die besonders bevorzugten Produkte Ameisensäure, Essigsäuremethylester, Essigsäureanhydrid und Essigsäure vollständig auf Synthesegas und somit auf Erdgas als Rohstoff.

30

- Weiterhin ermöglicht das erfindungsgemäße Verfahren eine einfache und kostengünstige Gestaltung der Anlage (niedrige Investitionskosten), einen niedrigen Energieverbrauch und niedrige Betriebskosten. Durch die Kopplung der Herstellung von Ameisensäure und einer Carbonsäure mit mindestens zwei Kohlenstoffatomen und/oder deren Derivaten weist eine nach dem erfindungsgemäßen Verfahren arbeitende Anlage einen deutlich niedrigeren Kapitaleinsatz auf als zwei getrennte Anlagen nach dem Stand der Technik. Insbesondere entfällt bei der

35

27

zwei getrennte Anlagen nach dem Stand der Technik. Insbesondere entfällt bei der Herstellung von Essigsäureanhydrid nach erfindungsgemäßen Verfahren der Umweg über giftiges und in der Herstellung energieintensives Keten.

- 5 Das erfindungsgemäße Verfahren vermeidet die Bildung unerwünschter Nebenprodukte infolge Koppelproduktion.

Des Weiteren ermöglicht das erfindungsgemäße Verfahren bei Bedarf auch die Herstellung wasserfreier Ameisensäure und wasserfreier Carbonsäuren, welche eine deutlich geringere

- 10 Korrosionsaggressivität aufweisen als die wasserhaltigen Verbindungen, somit eine höhere Sicherheit bieten und den Einsatz kostengünstigerer Konstruktionsmaterialien ermöglichen. Durch den gegenüber dem Stand der Technik einfachen und wirtschaftlich attraktiven Zugang zu nahezu wasserfreier Ameisensäure wird eine besonders hohe Ameisensäure-Qualität erreicht.

- 15 Aufgrund des sehr geringen Restwassergehalts resultiert damit auch ein Vorteil beim Transport und der Lagerung der so hergestellten Ameisensäure.

Ferner bietet das erfindungsgemäße Verfahren ein hohes Maß an Flexibilität auf der Seite der Carbonsäure mit mindestens zwei Kohlenstoffatomen und/oder deren Derivaten, da die relativen Mengen der ausgeschleusten Verbindungen je nach Bedarf in einem breiten Bereich variieren

20 können. Durch eine zusätzliche Zufuhr eines Alkohols zur Carbonylierungsstufe kann das Verhältnis der Carbonylierungsprodukte zur Ameisensäure erhöht werden. Somit besteht auch in Bezug auf eine Mehrproduktion an Carbonylierungsprodukten und dessen Folgeprodukten ein hohes Maß an Flexibilität.

- 25 Bei der bevorzugten Darstellung von Essigsäure und deren Derivaten bietet das erfindungsgemäße den weiteren Vorteil, die Carbonylierung des Essigsäuremethylesters in Abwesenheit von Wasser durchzuführen und somit gegenüber der technisch üblichen Carbonylierung von Methanol durch Vermeidung der Wassergas-Shift-Reaktion eine höhere Ausbeute des eingesetzten Kohlenmonoxids zu erreichen.

30

Durch den Einsatz des besonders vorteilhaft hergestellten Essigsäureanhydrids als Anhydridisierungsreagenz für Carbonsäuren, wie insbesondere für Propionsäure, Buttersäure, Acrylsäure und Methacrylsäure, und der Rückführung der gebildeten Essigsäure zum Essigsäurekreislauf, ist auch die Herstellung der verschiedensten Carbonsäureanhydride aus den zugrunde liegenden Carbonsäuren besonders vorteilhaft.

35

Tabelle 1: Bevorzugte Ausführungsformen unter Berücksichtigung der idealisierten stöchiometrischen Verhältnisse.

	Edukte	Produkte	Verfahrensblöcke
1	(I): Ameisensäuremethylester (II): Essigsäure Kohlenmonoxid (VI): 2 Carbonsäure	(III): Ameisensäure (II): 2 Essigsäure (VII): Carbonsäureanhydrid	A, C, E
2	(I): Ameisensäuremethylester Kohlenmonoxid (VI): 2 Carbonsäure	(III): Ameisensäure (II): Essigsäure (VII): Carbonsäureanhydrid	A, C, E, F Essigsäure (II) im Kreislauf
3	(I): Ameisensäuremethylester Kohlenmonoxid (VI): Carbonsäure	(III): Ameisensäure (II): ½ Essigsäureanhydrid (VII): ½ Carbonsäureanhydrid	A, C, D, E Essigsäure (II) im Kreislauf

Fig. 1: Blockdiagramm

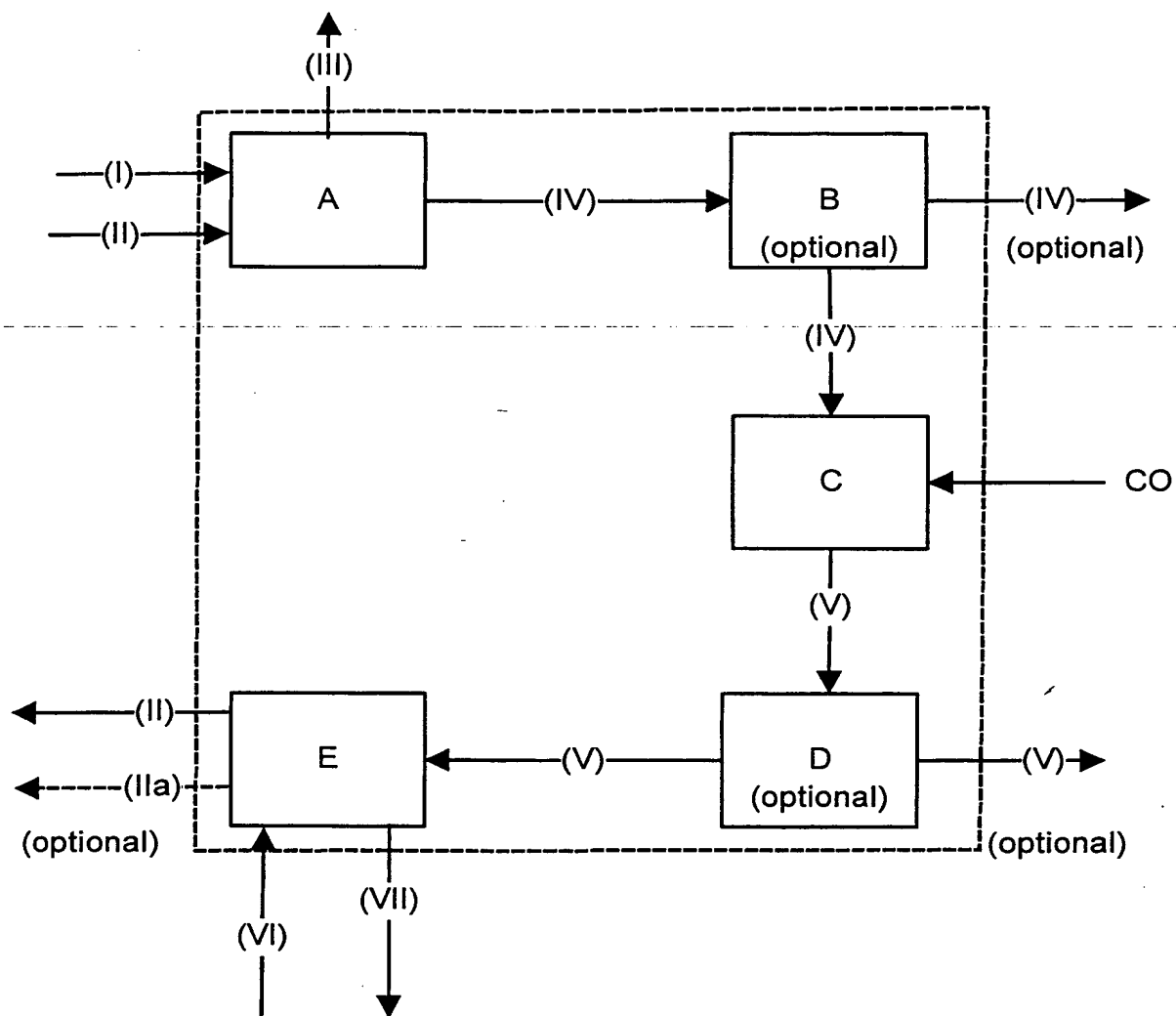


Fig. 2: Blockdiagramm

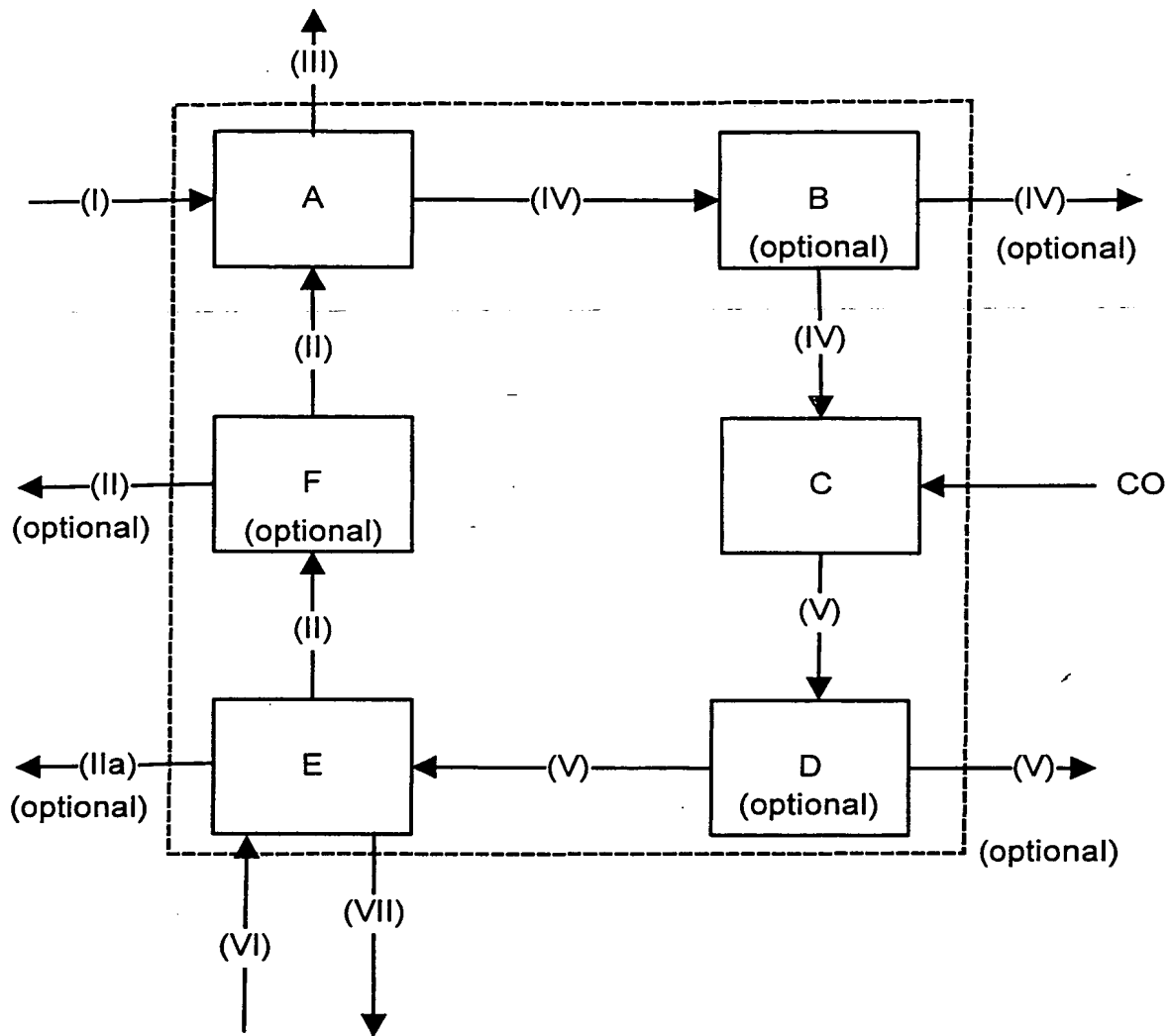


Fig. 3: Vereinfachtes Verfahrensfliessbild zur bevorzugten Herstellung von Ameisensäure, Carbonsäureanhydrid (VII) und Essigsäure (Ausführungsform 1)

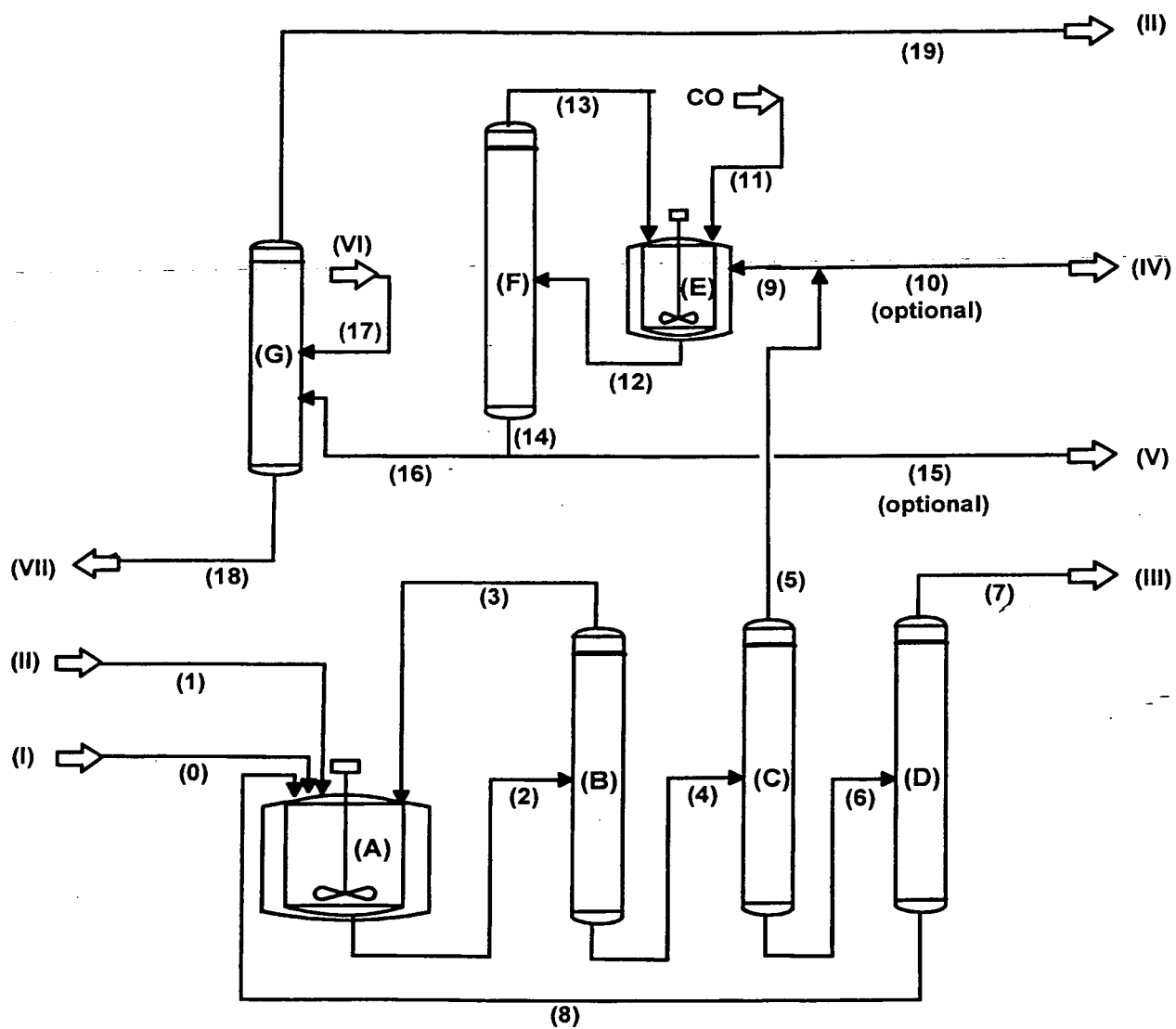
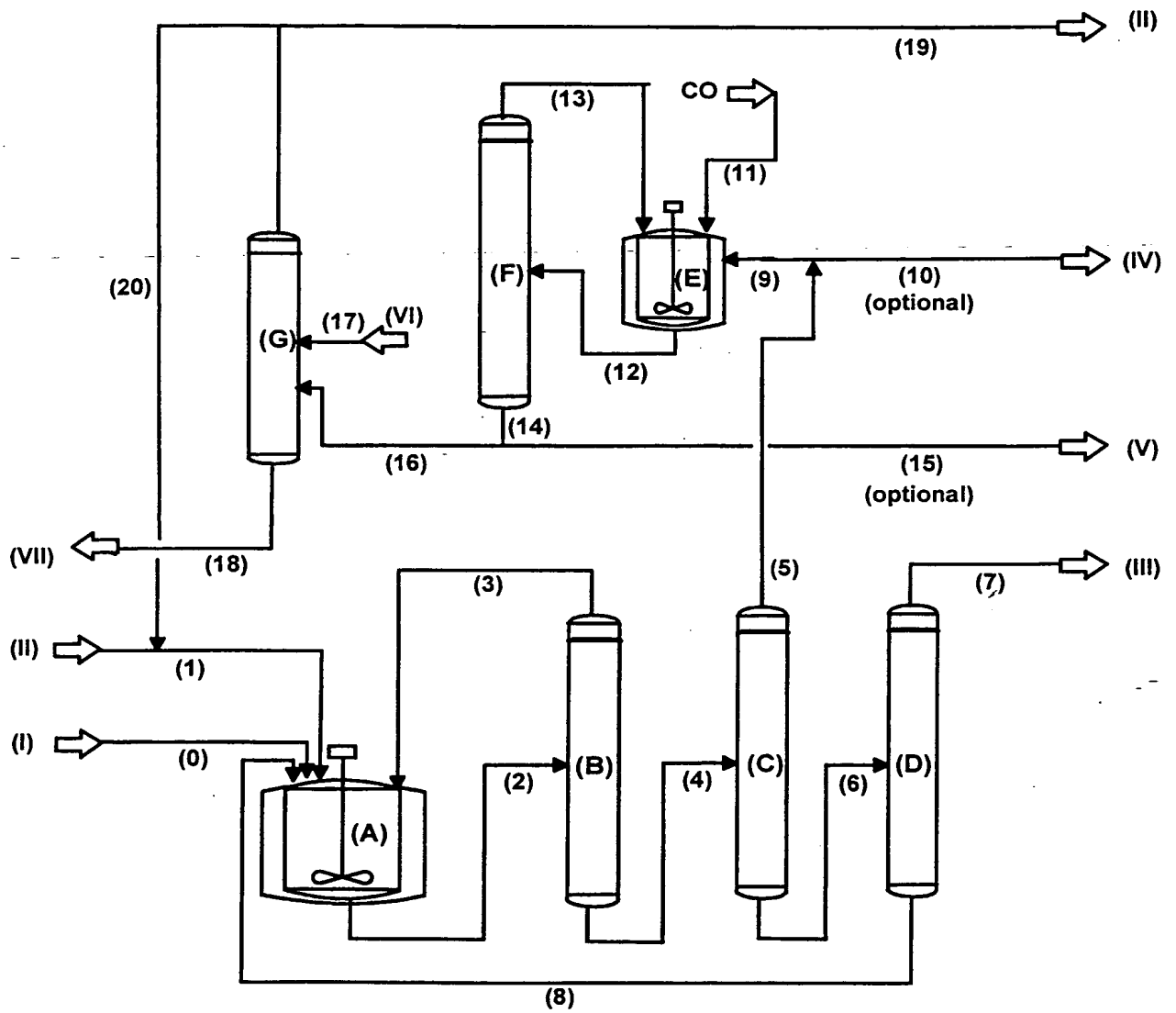


Fig. 4: Vereinfachtes Verfahrensfließbild zur bevorzugten Herstellung von Ameisensäure, Carbonsäureanhydrid (VII) und Essigsäure (mit Essigsäurekreislauf) (Ausführungsform 2)



Flexibles Verfahren zur gemeinsamen Herstellung von (i) Ameisensäure, (ii) einer Carbonsäure mit mindestens zwei Kohlenstoffatomen und/oder deren Derivaten und (iii) eines Carbonsäureanhydrids

5 Zusammenfassung

Verfahren zur gemeinsamen Herstellung von

(i) Ameisensäure (III);

10

(ii) einer Carbonsäure mit mindestens zwei Kohlenstoffatomen (II) und/oder deren Derivaten; und

(iii) eines Carbonsäureanhydrids (VII)

15

bei dem man

(a) einen Ameisensäureester (I) mit einer Carbonsäure mit mindestens zwei Kohlenstoffatomen (II) zu Ameisensäure (III) und dem entsprechenden Carbonsäureester (IV) umestert;

20

(b) mindestens einen Teil des in Schritt (a) gebildeten Carbonsäureesters (IV) zum entsprechenden Carbonsäureanhydrid (V) carbonyliert; und

25

(c) mindestens einen Teil des in Schritt (b) gebildeten Carbonsäureanhydrids (V) mit einer Carbonsäure (VI) unter Bildung eines Carbonsäureanhydrids (VII) und der Carbonsäure (II) umanhydridisiert.



UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

I, Charles Edward SITCH BA,

Acting Managing Director of RWS Group Ltd UK Translation Division, of Europa House,
Marshall Way, Gerrards Cross, Buckinghamshire, England declare;

1. That I am a citizen of the United Kingdom of Great Britain and Northern Ireland.
2. That the translator responsible for the attached translation is well acquainted with the German and English languages.
3. That the attached is, to the best of RWS Group Ltd knowledge and belief, a true translation into the English language of the accompanying copy of the specification filed with the application for a patent in Germany on 26 October 2002 under the number 102 49 928.4 and the official certificate attached hereto.
4. That I believe that all statements made herein of my own knowledge are true and that all statements made on information and belief are true; and further that these statements were made with the knowledge that willful false statements and the like so made are punishable by fine or imprisonment, or both, under Section 1001 of Title 18 of the United States Code and that such willful false statements may jeopardize the validity of the patent application in the United States of America or any patent issuing thereon.

For and on behalf of RWS Group Ltd

The 16th day of October 2006

FEDERAL REPUBLIC OF GERMANY

[Eagle crest]

**Priority Certificate
for the filing of a Patent Application**

File Reference: 102 49 928.4

Filing date: 26 October 2002

Applicant/Proprietor: BASF Aktiengesellschaft,
Ludwigshafen/DE

Title: Flexible process for the joint preparation of (i) formic acid, (ii) a
carboxylic acid having at least two carbon atoms and/or derivatives
thereof and (iii) a carboxylic anhydride

IPC: C 07 C 51/56

**The attached documents are a correct and accurate reproduction of the original
submission for this Application.**

Munich, 11 September 2003

German Patent and Trademark Office

The President

[Seal of the German Patent
and Trademark Office]

PP

[signature]

Stanschus

We claim:

1. A process for the joint preparation of

5 (i) formic acid (III);

(ii) a carboxylic acid having at least two carbon atoms (II) and/or derivatives thereof;
and

10 (iii) a carboxylic anhydride (VII),

which comprises

15 (a) transesterifying a formic ester (I) with a carboxylic acid having at least two carbon atoms (II) to form formic acid (III) and the corresponding carboxylic ester (IV);

(b) carbonylating at least part of the carboxylic ester (IV) formed in step (a) to form the corresponding carboxylic anhydride (V); and

20 (c) transanhydriding at least part of the carboxylic anhydride (V) formed in step (b) with a carboxylic acid (VI) to form a carboxylic anhydride (VII) and the carboxylic acid (II).

2. A process as claimed in claim 1, wherein

25

(d) at least part of the carboxylic acid (II) formed in step (c) is recirculated to step (a).

3. A process as claimed in claim 1 or 2, wherein the transanhydridation in step (c) is carried out in the presence of an acidic or basic ion exchanger or an acidic or basic oxide.

30

4. A process as claimed in claim 1 or 2, wherein the transanhydridation in step (c) is carried out in the presence of an organic or inorganic acid which has a pK_a which is lower than that of the carboxylic acid (VI) and the carboxylic acid (II).

35 5. A process as claimed in claim 1 or 2, wherein the transanhydridation in step (c) is carried out in the presence of a metal ion from groups 1 to 13 of the Periodic Table.

6. A process as claimed in any of claims 1 to 5, wherein the transanhydridation in step (c) is carried out in a continuously operated distillation column and the reaction products

2

carboxylic acid (II) and carboxylic anhydride (VII) formed are continuously taken off.

7. A process as claimed in any of claims 1 to 6, wherein the formic ester (I) used is methyl formate.
- 5 8. A process as claimed in any of claims 1 to 7, wherein the carboxylic acid (II) used is acetic acid.
9. A process as claimed in any of claims 1 to 8, wherein the carboxylic anhydride (VII) prepared is propionic anhydride, butyric anhydride, acrylic anhydride, methacrylic anhydride and/or benzene-1,2,4,5-tetracarboxylic acid [sic].
- 10 10. A process as claimed in any of claims 1 to 9, wherein
- 15 (i) formic acid (III) is prepared;
- (ii) the carboxylic acid having at least two carbon atoms (II) and/or derivatives thereof prepared is/are acetic acid, methyl acetate and/or acetic anhydride; and
- 20 (iii) the carboxylic anhydride (VII) prepared is propionic anhydride, butyric anhydride, acrylic anhydride, methacrylic anhydride and/or benzene-1,2,4,5-tetracarboxylic acid [sic].

Flexible process for the joint preparation of (i) formic acid, (ii) a carboxylic acid having at least two carbon atoms and/or derivatives thereof and (iii) a carboxylic anhydride.

5 The present invention relates to a process for the joint preparation of (i) formic acid, (ii) a carboxylic acid having at least two carbon atoms and/or derivatives thereof, for example a carboxylic ester or a carboxylic anhydride, and (iii) a further carboxylic anhydride.

10 Formic acid is an important compound which has a wide variety of uses. It is used, for example, for acidification in the production of animal feed, as preservatives, as disinfectant, as auxiliary in the textile and leather industry and as synthetic building block in the chemical industry.

The most important processes for preparing formic acid are indicated below (cf. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 6th edition, 2000 electronic release, Chapter "FORMIC ACID - Production").

15 The industrially most important process for preparing formic acid is hydrolysis of methyl formate and subsequent concentration of the aqueous formic acid solution obtained. Known processes which may be mentioned are the Kemira-Leonard process and the BASF process. A great disadvantage of these processes is the formation of an aqueous formic acid solution as a result of the hydrolysis step, which results in a series of further disadvantages. Thus, complicated concentration of the formic acid solution by extractive rectification using an entrainer is required. As a result of the presence of water, the aqueous or concentrated formic acid solution to be handled is highly corrosive and requires the use of expensive materials of construction for the plant components concerned. The processes mentioned therefore suffer from high capital and operating costs, from a technically complicated and extensive construction of the production plant, a high energy consumption and a not inconsiderable residual water content in the concentrated formic acid.

30 The oxidation of hydrocarbons, for example butanes or naphtha, forms a broad range of products which includes formic acid and has to be separated and concentrated in a complicated manner. This process, too, suffers from the disadvantage of an extractive rectification of the crude formic acid using an entrainer being necessary. The abovementioned disadvantages resulting from the water content of are also present.

35 In an older process, formic acid is obtained by hydrolysis of formamide, which can be obtained by ammonolysis of methyl formate by means of ammonia. Hydrolysis is carried out using sulfuric acid and water. Disadvantages of this process are the undesirable formation of ammonium sulfate as coproduct and the presence of water, which leads to the abovementioned disadvantages.

40

2

Carboxylic acids such as acetic acid and its higher homologues and the corresponding anhydrides are important and versatile compounds. They are used, for example, for the preparation of esters, carboxylic anhydrides, as additives in the polymer sector or as intermediates in the preparation of textile chemicals, dyes, plastics, agrochemicals and pharmaceuticals. The low molecular weight homologues acetic acid and propionic acid are particularly important.

The most important processes for preparing acetic acid and its higher homologues are indicated below (cf. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 6th edition, 2000 electronic release, Chapter "ACETIC ACID - Production" and Chapter "CARBOXYLIC ACIDS, ALIPHATIC - Production").

The industrially most important process for preparing acetic acid is carbonylation of methanol in the presence of suitable carbonylation catalysts, for example cobalt carbonyl, iridium carbonyl or rhodium carbonyl compounds. Known processes which may be mentioned are the BASF process and the Monsanto process. A disadvantage of these processes is the presence of water in the reaction medium, which as a result of the water gas shift reaction of water and carbon monoxide to form carbon dioxide and hydrogen reduces the yield derived from the carbon monoxide used. Furthermore, a high energy input is necessary in the work-up by distillation because of the water content. In addition, the processes mentioned suffer from high capital and operating costs and require a technically complicated and extensive construction of the production plant.

The oxidation of hydrocarbons, for example ethane, butanes or naphtha, forms a broad range of products which comprise acetic acid and possibly higher homologues and have to be separated and concentrated in a complicated manner. The abovementioned disadvantages resulting from the water content also apply.

The synthesis of carboxylic acids by oxidation of the corresponding aldehydes starts out from expensive olefin as feedstock. Thus, acetaldehyde is prepared industrially by oxidation of ethene by the Wacker process and its higher homologues are obtained by hydroformylation of ethene, propene, etc. These processes therefore have an economically unattractive raw materials basis.

Carboxylic esters, in particular methyl acetate, are important solvents. Methyl acetate is used, for example, for dissolving nitrocellulose or acetylcellulose. Vinyl acetate is used widely in the preparation of polymers and copolymers.

There is a great variety of processes for preparing carboxylic esters (cf. Ullmann's Encyclopedia

of Industrial Chemistry, 6th edition, 2000 electronic release, Chapter "ESTERS, ORGANIC - Production"). Mention may be made of the esterification of carboxylic acids with alcohols, the reaction of carboxylic chlorides or carboxylic anhydrides with alcohols, the transesterification of carboxylic esters, the reaction of ketenes with alcohols, the carbonylation of olefins by means of carbon monoxide and alcohols, the condensation of aldehydes, the alcoholysis of nitriles and the oxidative acylation of olefins.

Alkyl acetates are obtained mainly by esterification of acetic acid or acetic anhydride with alkanols. Methyl acetate is also formed as by-product in the synthesis of acetic acid (cf. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 6th edition, 2000 electronic release, Chapter "ACETIC ACID - Production"). A further possible way of synthesizing methyl acetate is the carbonylation of dimethyl ether (cf. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 6th edition, 2000 electronic release, Chapter "ACETIC ANHYDRIDE AND MIXED FATTY ACID ANHYDRIDES - Acetic Anhydride - Production"). A disadvantage of the latter process is the use of expensive dimethyl ether.

Acetic anhydride is an important synthetic building block in the chemical industry and is used, for example, for preparing acetyl celluloses, acetylsalicylic acid, acetanilide, sulfonamides or vitamin B6.

The most important processes for preparing acetic anhydride are indicated below (cf. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 6th edition, 2000 electronic release, Chapter "ACETIC ANHYDRIDE AND MIXED FATTY ACID ANHYDRIDES - Acetic Anhydride - Production").

One industrially important process for preparing acetic anhydride is the reaction of acetic acid with ketene obtained in a previous step by thermal elimination of water from acetic acid. Disadvantages of this process are the very high energy consumption caused by the thermal preparation of ketene and the need to handle the extremely toxic ketene.

In a further industrially important process for preparing acetic anhydride, methanol is converted into methyl acetate by carbonylation and esterification in a first step and this is carbonylated in a second step to produce acetic anhydride.

A further process for preparing acetic anhydride is the liquid-phase oxidation of acetaldehyde. A disadvantage of this process is the use of expensive acetaldehyde which is obtained industrially by oxidation of ethene in the Wacker process. This process therefore has an economically unattractive raw materials basis.

A further process for preparing acetic anhydride is the carbonylation of methyl acetate in the presence of a transition metal catalyst. Methyl acetate is generally obtained as by-product in the synthesis of acetic acid and by esterification of acetic acid with methanol.

- 5 EP-A 0 087 870 teaches an integrated process for preparing acetic anhydride and acetic acid from methanol and carbon monoxide. In a first step, acetic acid is esterified with methanol to form methyl acetate which is carbonylated in the presence of water in a second step to give a mixture comprising acetic anhydride and acetic acid. The mixture obtained is worked up by distillation, with the required amount of acetic acid being fed to the first stage. The remaining
10 amount of acetic acid and acetic anhydride is taken off as product. Disadvantages of this process are the formation of stoichiometric amounts of water in the esterification step and the associated problems occurring when handling water-containing acetic acid and in its work-up. The abovementioned disadvantages resulting from the water content apply.
- 15 Carboxylic anhydrides are important starting materials for other acid derivatives and are also used as solvents and as dehydrating agents. Anhydrides of unsaturated aliphatic carboxylic acids, in particular acrylic acid and methacrylic acid, are also important starting compounds for the preparation of interesting monomers which are difficult to obtain by other synthetic routes. Aromatic carboxylic anhydrides, for example 1,2,4,5-benzenetetracarboxylic dianhydride
20 (pyromellitic anhydride) or 3,3',4,4'-benzophenonetetracarboxylic dianhydride, are important starting materials for the preparation of heat-resistant resins, for example polyamide or epoxy resins.

- Various methods of preparing carboxylic anhydrides are known. An overview of the three
25 principal synthetic routes may be found, for example, under the keyword "Säureanhydride" in CD Römpp Chemie Lexikon, Version 1.0, Stuttgart/New York, Georg Thieme Verlag 1995. In the first synthetic route, the parent carboxylic acids are used and water is eliminated by use of water-withdrawing substances, for example P_4O_{10} , or by heating, thus forming the carboxylic anhydride. Disadvantages of this synthetic route are the use of starting materials whose
30 preparation requires a great deal of energy (e.g. P_4O_{10}) and the formation of undesirable coproducts (e.g. phosphoric acid when P_4O_{10} is used). A disadvantage of the thermal elimination of water is the risk of formation of undesirable by-products as a result of thermal decomposition. In the second synthetic route, acid chlorides, for example acetyl chloride or benzoyl chloride, are reacted with the alkali metal salts of the corresponding carboxylic acids. A process of this type is
35 described, for example, in WO 95/32940. Disadvantages of this synthetic route are the use of an acid chloride which is a starting material whose preparation requires a great deal of energy and the formation of alkali metal chloride and the alkali metal salt of the acid chloride used as undesirable coproducts. In the third synthetic route, the parent carboxylic acids are

5

transanhydrided with acetic anhydride or ketene. Details of this synthetic route are given, for example, in DE-A 35 10 035, EP-A 0 231 689, DE-A 36 44 222 and EP-A 1 231 201. A disadvantage of this synthetic route is the use of acetic anhydride or ketene which firstly have to be obtained by the energy-intensive process described above for acetic anhydride and ketene.

5

It is an object of the present invention to find a process for preparing carboxylic acids and/or derivatives thereof which no longer has the abovementioned disadvantages, has a readily available and economically attractive raw materials basis, makes a simple and inexpensive construction of the plant possible (low capital costs), avoids undesirable by-products as a result of coproduction and has a low energy consumption and favorable operating costs. A further object is to find a process which also makes it possible to prepare anhydrous carboxylic acids if required and thus makes the handling of less corrosive media and the use of less expensive materials of construction possible and as a result of the lower corrosivity also offers a higher degree of safety. Another object is to find a process which, quite generally, makes it possible to prepare a wide variety of carboxylic anhydrides, in particular unsaturated carboxylic anhydrides such as acrylic anhydride or methacrylic anhydride.

15

We have found that this object is achieved by a process for the joint preparation of

20

- (i) formic acid (III);
- (ii) a carboxylic acid having at least two carbon atoms (II) and/or derivatives thereof; and
- (iii) a carboxylic anhydride (VII),

25

which comprises

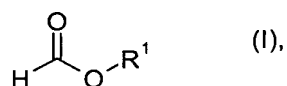
30

35

- (a) transesterifying a formic ester (I) with a carboxylic acid having at least two carbon atoms (II) to form formic acid (III) and the corresponding carboxylic ester (IV);
- (b) carbonylating at least part of the carboxylic ester (IV) formed in step (a) to form the corresponding carboxylic anhydride (V); and
- (c) transanhydriding at least part of the carboxylic anhydride (V) formed in step (b) with a carboxylic acid (VI) to form a carboxylic anhydride (VII) and the carboxylic acid (II).

In step (a), a formic ester (I) is reacted with a carboxylic acid having at least two carbon atoms (II) to form formic acid (III) and the corresponding carboxylic ester (IV).

The formic ester used has the formula (I)



5

where the radical R^1 is an organic radical. The organic radical is preferably an unsubstituted or substituted, aliphatic, aromatic or araliphatic radical which has from 1 to 12 carbon atoms and may contain one or more heteroatoms such as oxygen, nitrogen or sulfur, for example $-\text{O}-$, $-\text{S}-$, $-\text{NR}-$, $-\text{CO}-$ and/or $-\text{N}=$ in aliphatic or aromatic systems, and/or be substituted by one or more functional groups which may contain, for example, oxygen, nitrogen, sulfur and/or halogen, for example by fluorine, chlorine, bromine, iodine and/or a cyano group.

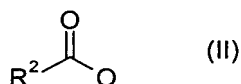
10

Formic esters are generally obtainable by base-catalyzed carbonylation of the corresponding alcohols and by esterification of the corresponding alcohols with formic acid (cf. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 6th edition, 2000 electronic release, Chapter "FORMIC ACID - Derivatives"). The simplest representative of this class of compounds, methyl formate, is obtained industrially by carbonylation of methanol.

15

For the purposes of the present invention, a carboxylic acid having at least two carbon atoms (II) is a carboxylic acid which bears a radical having at least one carbon atom on the carboxyl group. The carboxylic acids used have the formula (II)

20

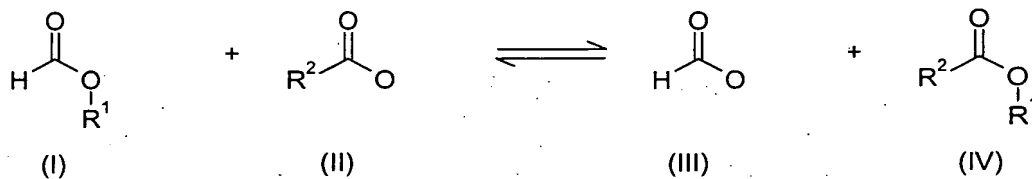


where the radical R^2 is an organic radical. The preferred organic radical R^2 is as defined in the case of R^1 .

25

The abovementioned transesterification reaction in step (a) is an equilibrium reaction which is generally catalyzed by the presence of a catalyst.

30



In the process of the present invention, step (a) can be carried out using known methods of transesterification (cf. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 6th edition, 2000 electronic release, Chapter "ESTERS, ORGANIC – Chemical Properties" and "ESTERS, ORGANIC – Production" and the references below).

5

In general, small amounts of acidic or basic substances are used as catalyst. Preference is given to using acids and acidic solids. Examples which may be mentioned are strong protic acids, for example sulfuric acid, perchloric acid, benzenesulfonic acid, p-toluene sulfonic acid, molybdophosphoric acid and tungstosalicic acid; acidic ion exchangers, for example ion
10 exchangers containing perfluorinated sulfonic acid groups (SU-A 1,432,048); and also acidic oxides, for example zeolites (DE-A 35 06 632), aluminosilicates (US 3,328,439) or SiO₂/TiO₂ (DE 27 10 630). Preferred catalysts are mineral acids, p-toluenesulfonic acid and zeolites.

If strong protic acids are used as homogeneous catalysts, their concentration in the reaction
15 mixture is generally from 0.01 to 50% by weight, preferably from 0.01 to 2% by weight.

As cocatalyst to be used together with the abovementioned catalysts, it is possible to use water or methanol, generally in an amount of up to 20% by weight, based on the reaction solution. However, it should be noted that an increase in the water content also increases the corrosivity
20 of the reaction medium and makes the work-up of the products more difficult. It may therefore be advantageous to carry out the transesterification without addition of water or methanol as cocatalyst. If the transesterification is carried out in the presence of water or methanol, it may be advantageous to add carboxylic anhydride (V) to the reaction product mixture in order to bind the water. This can, for example, be added directly at the reactor outlet or in the column (e.g. bottom
25 of the column). This measure also makes it possible to prepare anhydrous formic acid and an anhydrous carboxylic ester (IV) in a transesterification cocatalyzed by water or methanol. Anhydrous formic acid and anhydrous carboxylic ester (IV) can also be prepared without problems in this way when using methanol-containing methyl formate as formic ester (I). The typical residual methanol content of about 2-4% by weight when using methyl formate as formic
30 ester (I) is found to be advantageous owing to its property as cocatalyst.

The transesterification can be carried out either in the liquid phase or in the gas phase. In the case of a transesterification in the gas phase, preference is given to using heterogeneous catalysts such as the abovementioned ion exchangers or acidic oxides. In a transesterification in
35 the liquid phase, homogeneous or heterogeneous catalysts are used. The transesterification is preferably carried out in the liquid phase.

In general, the transesterification is carried out at from 20 to 300°C, preferably from 50 to 180°C.

The pressure is generally from 0.1 to 5 MPa abs.

The transesterification can be carried out in the presence of an additional inert, polar solvent.

For the purposes of the present invention, inert solvents are solvents which do not react

5 chemically with the starting materials, the products or the catalysts under the reaction conditions employed. Examples of suitable solvents are polyethers. Solvents are generally used in transesterifications in which starting materials and/or products which are insufficiently soluble in the solvent-free reaction mixture at the desired temperature, the desired pressure and the desired ratios of starting materials and products are present. If the starting materials and the
10 products are also soluble in the solvent-free reaction mixture under the selected conditions, the transesterification is preferably carried out without addition of a solvent.

The starting materials formic ester (I) and carboxylic acid (II) are generally each added in the stoichiometric amount.

15

Additional addition of one of the two starting materials, for example as an initial charge prior to the commencement of the reaction, enables a nonstoichiometric ratio of the two starting materials to be set in a targeted manner in the reaction mixture. In this way, for example, a starting material which has good solvent properties can improve the solubility of the other
20 starting material or the product. It is likewise possible to maintain an appropriate excess of one of the two products in the reaction mixture.

The transesterification can be carried out batchwise or continuously. Preference is given to a continuous process.

25

In the process of the present invention, it is in principle possible to carry out the transesterification in any reaction apparatus known for transesterification reactions. Suitable reaction apparatuses for a reaction in the liquid phase are, for example, stirred tank reactors, distillation columns, reactive columns and membrane reactors. To achieve a high conversion, it
30 is advantageous for at least one of the two products, preferably both, to be removed continually from the reaction mixture. When a stirred tank reactor is used, this is achieved, for example, by continuously taking off reaction mixture, subsequently separating the two products and recirculating the two unreacted starting materials and, if appropriate, the catalyst. When a distillation column is used, the transesterification reaction occurs in the liquid phase, with the
35 lower-boiling components being able to be separated off by distillation and, depending on whether they are starting materials or product, recirculated or discharged. When a reactive column is used, the preferably heterogeneous catalyst is located in the separation region of the column. In a manner similar to the case of the distillation column described, the lower-boiling

components are in this case separated off by distillation and recirculated or discharged.

Examples of suitable reaction apparatuses for a reaction in the gas phase are flow tubes or shaft reactors.

5

The separation of the reaction mixture can be carried out in various ways. The method is generally determined by the properties of the starting materials and products to be separated. Examples of possible separation methods are distillation, crystallization and extraction. It may be pointed out that combinations of various separation methods are also possible, including when a distillation column or reactive column has previously been used for the transesterification. In general, preference is given to separation by distillation, which can also be carried out under reduced pressure or in vacuo. If separation by distillation is not possible or possible only with great difficulty, for example in the case of relatively high-boiling or readily decomposable components, the alternative processes mentioned become important. A suitable work-up concept can be readily developed by a person skilled in the art from a knowledge of the starting materials, products and possibly the catalyst present.

10

15

Owing to its good distillation properties, formic acid (III) is preferably removed by distillation.

20

The preferred separation by distillation of the reaction mixture obtained is generally carried out using three distillation columns or their equivalents (e.g. a dividing wall column and a distillation column) to obtain a separation into four streams. The stream comprising the formic ester (I) is generally recirculated to the transesterification, the stream comprising the carboxylic ester (IV) is partly or entirely passed to the carbonylation step (b), the formic acid (III) is discharged from the system as product and the remaining stream comprising the carboxylic acid (II) is generally likewise recirculated to the transesterification.

25

Since any formic ester (I) still present is isomerized to the corresponding carboxylic acid $R^1\text{-COOH}$ in the presence of the carbonylation catalyst in the subsequent carbonylation of the carboxylic ester (IV) to the carboxylic anhydride (V), it may be possible, in a variant with a simplified work-up by distillation saving a distillation column, to take off not only a stream comprising the formic ester (I), a stream comprising formic acid (III) and a stream comprising the carboxylic acid (II) but also a further stream comprising the formic ester (I) and the carboxylic ester (IV) and recirculate this to the carbonylation step (b). This latter stream can, for example, be obtained at a side offtake of the first distillation column.

30

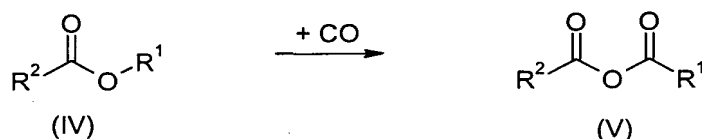
35

In the process of the present invention, the total amount of the carboxylic ester (IV) obtained or only part thereof can be fed to the carbonylation step (b). In the latter variant, part of the

10

carboxylic ester (IV) formed can be obtained as end product. The remaining part of the carboxylic ester (IV) is passed to the carbonylation step (b).

- 5 In step (b), at least part, preferably at least 5%, particularly preferably at least 10% and very particularly preferably at least 50%, of the carboxylic ester (IV) formed in step (a) is carbonylated in the presence of a catalyst to give the corresponding carboxylic anhydride (V).



- 10 In the process of the present invention, step (b) can be carried out using known methods of carbonylating carboxylic esters (cf. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 6th edition, 2000 electronic release, Chapter "ACETIC ANHYDRIDE AND MIXED FATTY ACID ANHYDRIDES - Acetic Anhydride - Production" and the references below).
- 15 As catalysts, it is generally possible to use metals of groups 8 to 10 of the Periodic Table and their compounds in the presence of halides and organic halogen compounds. Preferred catalyst metals are rhodium, iridium, palladium, nickel and cobalt, in particular rhodium (EP-A 0 677 505). As halides or organic halogen compounds, use is generally made of iodine compounds. Preference is given to adding alkali metal iodides and alkaline earth metal iodides
- 20 (US 5,003,104, US 4,559,183), hydrogen iodide, iodine, iodoalkanes, in particular iodomethane (methyl iodide) (GB-A 2,333,773, DE-A 24 41 502), or substituted azolium iodide (EP-A 0 479 463). The catalyst metals are generally stabilized by ligands. As ligands, preference is given to using nitrogen and phosphorus compounds such as N-containing heterocyclic compounds (DE-A 28 36 084), amines, amides (DE-A 28 44 371) or phosphines (US 5,003,104,
- 25 EP-A 0 336 216). The catalyst systems can further comprise promoter metals, for example chromium in the nickel/chromium system (US 4,002,678), ruthenium in the iridium/ruthenium system (GB-A 2,333,773) or cobalt in the ruthenium/cobalt system (US 4,519,956). Preferred catalyst systems are systems comprising rhodium and/or iridium, methyl iodide, nitrogen- and/or phosphorus-containing ligands and, if desired, promoters, for example lithium or chromium.
- 30 Particular preference is given to using a catalyst based on rhodium triiodide, lithium iodide and iodomethane, for example as described in US 4,374,070.

- The catalyst can be used in unsupported form as homogeneous catalyst or in supported form as heterogeneous catalyst. Suitable support materials are, for example, inorganic oxides such as
- 35 silicon dioxide or aluminum oxide (EP-A 0 336 216), or polymers such as ion exchangers (J6 2135 445) or resins (JP 09 124 544).

The carbonylation can be carried out in the presence of hydrogen (US 5,003,104, GB-A 2 333 773, US 4,333,885, WO 82/01704) or in the absence of hydrogen (A.C. Marr et al., Inorg. Chem. Comm. 3, 2000, pages 617 to 619). It is generally advantageous to carry out the carbonylation in the presence of hydrogen, generally using hydrogen concentrations from the ppm range up to 15% by volume, preferably from 1 to 10% by volume, based on the gaseous feed stream employed.

The carbonylation can be carried out either in the gas phase (EP-A 0 336 216) or in the liquid phase. When it is carried out in the gas phase, use is generally made of supported catalysts. In the process of the present invention, preference is given to the carbonylation being carried out in the liquid phase.

The carbonylation in the gas phase is generally carried out at from 130 to 400°C, preferably from 150 to 280°C, and a pressure of from 0.1 to 15 MPa abs, preferably from 0.5 to 3 MPa abs. The carbonylation in the liquid phase is generally carried out at from 100 to 300°C, preferably from 170 to 200°C, and a pressure of from 0.1 to 15 MPa abs, preferably from 1 to 8 MPa abs.

When the carbonylation is, as preferred, carried out in the liquid phase and a homogeneous catalyst is used, the catalyst concentration employed is generally in the range from 0.01 to 1% by weight, based on the reaction solution.

The carbonylation can be carried out in the presence of an additional inert solvent. For the purposes of the present invention, inert solvents are solvents which do not react chemically with the starting compounds, the products or the catalysts under the reaction conditions employed. Suitable inert solvents are, for example, aromatic and aliphatic hydrocarbons and also carboxylic acids and their esters. Preference is given to using solvents in carbonylations in which the starting material and/or the product is insufficiently soluble in the solvent-free reaction mixture at the desired temperature and/or the desired pressure. If the starting materials and the products are also soluble in the solvent-free reaction mixture under the selected conditions, the transesterification is preferably carried out without addition of a solvent.

The carbonylation can be carried out batchwise or continuously. Preference is given to a continuous process.

In the process of the present invention, the carbonylation can in principle be carried out using any reaction apparatuses known for carbonylation reactions. The carbonylation in the gas phase is generally carried out in a flow tube or shaft reactor. Suitable reaction apparatuses for the

preferred carbonylation in the liquid phase are, for example, stirred tank reactors, jet loop reactors and bubble columns. Their use in a continuous process is briefly described below.

When the abovementioned reaction apparatuses are used, the desired amounts of carboxylic ester (IV) and carbon monoxide are generally passed continuously into the reaction solution comprising, in particular, the carboxylic anhydride (V), the carbonylation catalyst and, if desired, an additional solvent with intensive mixing. The heat of carbonylation evolved can, for example, be removed by means of internal heat exchangers, by cooling the wall of the reaction apparatus and/or by continuously taking off the hot reaction solution, cooling it externally and recirculating it. When a jet loop reactor or a bubble column is used, an external circuit is necessary to ensure mixing. The product is taken off by continuously taking off reaction mixture and subsequently separating off the carbonylation catalyst in a suitable separation apparatus. A suitable separation apparatus is, for example, a flash evaporator in which the carboxylic anhydride (V) is vaporized by pressure reduction. The remaining solution, which comprises the carbonylation catalyst, is returned to the reaction apparatus. Under suitable temperature and pressure conditions, it may also be possible for the carboxylic anhydride formed to be taken off continuously from the reaction solution by vaporization (DE-A 30 24 353). The vaporized carboxylic anhydride (V) can, depending on requirements, be passed to a work-up step or a subsequent step for further reaction. In the case of relatively high-boiling carboxylic anhydrides (V) for which the flash evaporation described is not possible because of their low volatility, the reaction product mixture is worked up in other ways, for example by distillation under reduced pressure, by crystallization or by extraction.

The process parameters and measures to be chosen in the process of the present invention are dependent, inter alia, on the nature of the carboxylic ester (IV) used, the carboxylic anhydride (V) formed and the catalyst system selected and can be determined using customary technical skills.

Depending on the formic ester (I) and carboxylic acid (II) chosen as starting materials, the carbonylation in step (b) forms a symmetrical or unsymmetrical carboxylic anhydride, i.e. the radicals R^1 and R^2 can be identical or different.

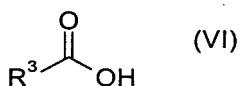
Furthermore, it is possible to add an alcohol R^1 -OH or R^2 -OH to the carboxylic ester (IV) to be carbonylated. The alcohol is then converted into the corresponding carboxylic acid R^1 -COOH or R^2 -COOH (II). Such an addition makes it possible to increase the ratio of the carbonylation products R^2 -COOH (II), carboxylic anhydride (V) and R^1 -COOH to formic acid (I). Thus, for example, the additional introduction of methanol in the carbonylation of methyl acetate leads to formation of acetic acid in addition to acetic anhydride from the carbonylation of the methyl

acetate. It is also possible to add water, carboxylic ester (IV), formic ester (I) or ethers of the formula R^1-O-R^1 , R^1-O-R^2 or R^2-O-R^2 as further components to the carboxylic ester (IV) to be carbonylated.

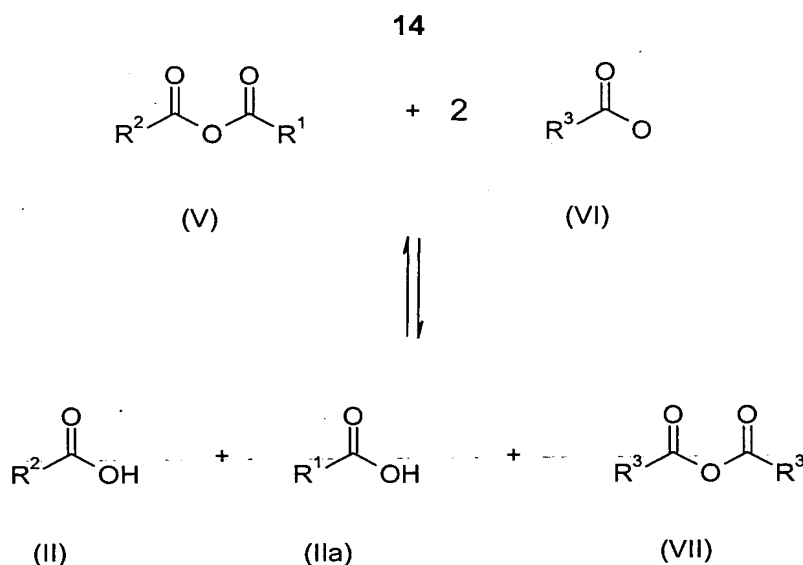
- 5 In the process of the present invention, the entire amount of the carboxylic anhydride (V) obtained or only part thereof can be passed to the transanhydridation step (c). In the latter variant, part of the carboxylic anhydride (V) formed can be obtained as end product. The remaining part of the carboxylic anhydride (V) is passed to the transanhydridation step (c).
- 10 In step (c), at least part, preferably at least 5%, particularly preferably at least 10% and very particularly preferably at least 50%, of the carboxylic anhydride (V) formed in step (b) is transanhydridated by reaction with a carboxylic acid (VI).

The carboxylic acid to be used has the formula (VI)

15



- where the radical R^3 is an organic radical. The organic radical is preferably an unsubstituted or substituted, aliphatic, aromatic or araliphatic radical which has from 1 to 12 carbon atoms and
- 20 may contain one or more heteroatoms such as oxygen, nitrogen or sulfur, for example -O-, -S-, -NR-, -CO- and/or -N= in aliphatic or aromatic systems, and/or be substituted by one or more functional groups which may contain, for example, oxygen, nitrogen, sulfur and/or halogen, for example by fluorine, chlorine, bromine, iodine and/or a cyano group.
- 25 The abovementioned transanhydridation in step (c) is an equilibrium reaction. The starting materials carboxylic anhydride (V) and carboxylic acid (VI) are reacted according to the following reaction scheme to give the products carboxylic acid (II), carboxylic acid (IIa) and carboxylic anhydride (VII).



In the process of the present invention, step (c) can be carried out using known methods of transanhydridation. Suitable methods are described, for example, in DE-A 35 10 035,
 5 EP-A 0 231 689, DE-A 36 44 222 and EP-A 1 231 201.

To increase the reaction rate, it is generally advantageous to carry out the transanhydridation in the presence of catalysts. Suitable catalysts are, in particular, acidic or basic substances and also suitable metal ions.

10 If acidic substances are used as catalysts, they can in principle be solid, liquid or gaseous under the reaction conditions. Examples of suitable solid acidic or basic catalysts are acidic or basic ion exchangers and acidic or basic oxides, for instance zeolites, aluminosilicates, $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ or transition metal oxides. Suitable liquid or gaseous acidic catalysts include organic or inorganic
 15 acids which have a pKa which is lower than those of the carboxylic acid (VI) and the carboxylic acid (II). As organic or inorganic acids, preference is given to using sulfuric acid, aliphatic or aromatic sulfonic acids or phosphoric acid. The amount of organic or inorganic acid is advantageously from 0.01 to 2 mol%, preferably from 0.1 to 2 mol%, based on the carboxylic acid (VI) used.

20 If metal ions are used as catalysts, they are preferably metal ions of groups 1 to 13 of the Periodic Table. Preference is given to the ions of cobalt, chromium, nickel, manganese, iron, lithium, sodium, potassium, magnesium, barium, calcium, copper, zinc, zirconium, titanium, lanthanum, scandium, tungsten, cerium, molybdenum, thorium, yttrium, niobium, tantalum,
 25 hafnium, rhenium, aluminum and vanadium. The concentration of metal ions in the reaction mixture is advantageously from 5 to 1000 ppm by weight, preferably from 50 to 500 ppm by weight.

The transanhydridation can be carried out in the liquid phase or in the gas phase. In the case of a transanhydridation in the gas phase, preference is given to using heterogeneous catalysts, for example the abovementioned ion exchangers or acidic oxides. In the case of a

5 transanhydridation in the liquid phase, catalysts used are preferably the abovementioned organic or inorganic acids or metal ions. The transanhydridation is preferably carried out in the liquid phase or in the liquid/gas phase.

The transanhydridation is generally carried out at from 20 to 300°C, preferably from 30 to 200°C.

10 The pressure is generally from 0.001 to 5 MPa abs, preferably from 0.01 to 0.5 MPa abs.

The transanhydridation can be carried out in the presence of an additional inert, polar solvent.

For the purposes of the present invention, inert solvents are solvents which do not react chemically with the starting materials, the products or the catalysts under the reaction conditions
15 employed. Examples of suitable solvents are aromatic hydrocarbons and polyethers. Solvents are generally used in transesterifications [sic] in which starting materials and/or products which are insufficiently soluble in the solvent-free reaction mixture at the desired temperature, the desired pressure and the desired ratios of starting materials and products are present. If the starting materials and products are also soluble in the solvent-free reaction mixture under the
20 chosen conditions, the transanhydridation is preferably carried out without addition of a solvent.

The starting materials carboxylic anhydride (V) and carboxylic acid (VI) are generally added in the stoichiometrically required amounts. It may be advantageous to use an excess of carboxylic anhydride (V) to shift the equilibrium in the direction of the desired carboxylic anhydride (VII) and
25 achieve a complete conversion, viewed externally, of the carboxylic acid (VI) used. This excess of carboxylic anhydride (V) is advantageously up to 0.5 mol per mol of carboxylic acid (VI).

The transanhydridation can be carried out batchwise or continuously. Preference is given to a continuous process with continuous introduction of the starting materials carboxylic anhydride (V) and carboxylic acid (VI) and with continuous discharge of the reaction mixture for further
30 work-up or continuous discharge of the desired product carboxylic anhydride (VII) and also the carboxylic acids (II) and (IIa) form and, if applicable, the excess carboxylic anhydride (V).

In the process of the present invention, the transanhydridation can in principle can be carried out
35 using all reaction apparatuses known for transanhydridation reactions. Examples of suitable reaction apparatuses for the reaction in the liquid phase are stirred tank reactors, distillation columns reactive columns and membrane reactors. To achieve a high conversion, it is advantageous for at least one of the two products, preferably all products, i.e. the carboxylic

anhydride (VII) and the carboxylic acids (II) and (IIa), to be removed continually from the reaction system.

When using a stirred tank reactor, this is achieved, for example, by continuously taking off the reaction mixture, subsequently separating off the products and recirculating the unreacted starting materials and, if appropriate, the catalyst. The subsequent separation is generally carried out using one or more distillation columns. It is possible to design a separation process suitable for the specific system with the aid of customary technical skills.

- 10 The transanhydridation reaction is preferably carried out in a distillation column or reactive column. A method suitable for the process of the present invention is described, for example, in DE-A 35 10 035. In the case of a transanhydridation in a distillation column or reactive column, the reaction preferably occurs in the middle region of the column. The carboxylic anhydride (V) and the carboxylic acid (VI) are fed in from the side in the middle part of the column. In general and especially when using acetic anhydride as carboxylic anhydride (V), the carboxylic acids (II) and (IIa) formed, which when using acetic anhydride are identical and are both acetic acid, is the component boiling at the lowest temperature. It is therefore generally taken off continuously at the top. The carboxylic anhydride (VII) formed is generally the component boiling at the highest temperature and is generally taken off continuously at the bottom. To make an appropriate reaction zone possible in the column, it is particularly advantageous to introduce the carboxylic anhydride (V) at a point below that at which the carboxylic acid (VI) is introduced, so that the reactants flow in countercurrent toward one another. Furthermore, the addition according to the countercurrent principle also leads to an increase in the conversion, since, for example, a high concentration of carboxylic anhydride (V) is present in the lower region of the column and, in combination with a rather low concentration of carboxylic acid (VI), shifts the equilibrium there in the direction of the desired product carboxylic anhydride (VII). However, it is also possible to introduce the carboxylic anhydride (V) and the carboxylic acid (VI) into the column together at one point. This may, for example, be advantageous when the two starting materials have identical or very similar boiling points. If a heterogeneous catalyst is used, it is preferably present in the form of fixed packing or coatings within the column interior. If homogeneous catalysts are used, these are fed into the column as further components, generally likewise continuously. Metal ions as homogeneous catalysts are generally introduced in the upper region of the column and discharged at the bottom, separated off from the bottom product and generally recirculated. Thus, for example, liquid acids which are discharged via the bottom product are preferably introduced in the upper region of the column. In a manner analogous to the description given for the use of metal ions, the organic or inorganic acids discharged with the bottoms are likewise separated off from the carboxylic anhydride (VII) and are generally recirculated. Organic or inorganic acids are generally introduced in the region at the opposite end of the column from the

point at which they are taken off, so that they are distributed over the column. Thus, for example, relatively high-boiling organic or inorganic acids which, in accordance with the conditions prevailing in the column, are taken off at the bottom are preferably added in the upper region.

- 5 In accordance with the above discussion, it is particularly advantageous in the process of the present invention for the transesterification in step (c) to be carried out in a continuously operated distillation column and for the reaction products carboxylic acid (II) and carboxylic anhydride (VII) formed to be taken off continuously.
- 10 Suitable apparatuses for the reaction in the gas phase are, for example, flow tubes or shaft reactors.

Any further purification of the products obtained which may be necessary can be developed on the basis of a knowledge of the starting materials, products and, if applicable, the catalyst and
15 using customary technical skills.

- Figure 1 shows a block diagram of the process of the present invention. Formic ester (I) and carboxylic acid (II) are reacted in block "A" (transesterification/separation) to form formic acid (III) and carboxylic ester (IV). The formic acid (III) separated off is discharged as end product.
- 20 The carboxylic ester (IV) separated off is passed via an optional block "B" (discharge of carboxylic ester), in which part of the carboxylic ester (IV) formed may be discharged as end product, to block "C" (carbonylation). Carbon monoxide is introduced to form the carboxylic anhydride (V). The carboxylic anhydride (V) is passed via an optional block "D" (discharge of carboxylic anhydride), in which part of the carboxylic anhydride (V) formed may be discharged
- 25 as end product, to block "E" (transesterification). There, carboxylic acid (VI) is introduced to form carboxylic anhydride (VII) and carboxylic acid (II) and, when an unsymmetrical carboxylic anhydride (V) is used, also carboxylic acid (IIa), which are discharged as products.

- In a preferred embodiment of the process of the present invention, at least part of the carboxylic acid (II) formed in step (c) is returned to step (a). It is particularly advantageous in the process of the present invention for the carboxylic acid (II) to be recirculated to step [lacuna] in a total amount approximately equal to that necessary for maintaining the circulation there. To avoid accumulation of undesirable by-products, it may be advantageous to recirculate slightly less carboxylic acid (II) than necessary to step (a) and to make up the difference by addition of fresh
- 30 carboxylic acid (II).
- 35

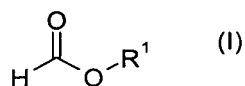
Figure 2 shows a block diagram of the preferred process according to the present invention. The blocks "A" to "E" are as described for the block diagram of Figure 1. The only difference in this

18

preferred process is that the carboxylic acid (II) coming from block "E" (transanhydridation) is passed via an optional block "F" (discharge of carboxylic acid), in which part of the carboxylic acid (II) formed may be discharged as end product, to the block "A" (transesterification/separation).

5

In the process of the present invention, preference is given to using a formic ester (I)

10 in which the radical R^1 is

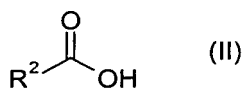
- an unsubstituted or substituted, unbranched or branched, acyclic or cyclic C_1 - C_{12} -alkyl radical such as methyl, ethyl, 1-propyl, 2-propyl, 1-butyl, 2-butyl, 2-methyl-1-propyl, 2-methyl-2-propyl, 1-pentyl, 2-pentyl, 3-pentyl, 3-methyl-2-butyl, 2-methyl-2-butyl, hexyl, 15 heptyl, 2-ethyl-1-pentyl, octyl, 2,4,4-trimethyl-1-pentyl, nonyl, 1,1-dimethyl-1-heptyl, decyl, undecyl, dodecyl, phenylmethyl, 2-phenylethyl, 3-phenylpropyl, cyclopentyl, cyclopentylmethyl, 2-cyclopentylethyl, 3-cyclopentylpropyl, cyclohexyl, cyclohexylmethyl, 2-cyclohexylethyl or 3-cyclohexylpropyl; or
- an unsubstituted or substituted, unbranched or branched, acyclic or cyclic C_2 - C_{12} -alkenyl radical such as vinyl (ethenyl), 1-propenyl, 2-propenyl, 1-methylvinyl, 3-butenyl, cis-2-butenyl, trans-2-butenyl, cis-1-butenyl, trans-1-butenyl, pentenyl, hexenyl, heptenyl, octenyl, nonenyl, decenyl, 3-cyclopentenyl, 2-cyclohexenyl, 3-cyclohexenyl or 2,5-cyclohexadienyl.

25

Particular preference is given to using a formic ester (I) in which the radical R^1 is an unsubstituted, unbranched or branched, acyclic C_1 - C_6 -alkyl radical, specifically methyl, ethyl, 1-propyl, 2-propyl, 1-butyl, 2-butyl, 2-methyl-1-propyl, 2-methyl-2-propyl, 1-pentyl and 1-hexyl. Very particular preference is given to using methyl formate, ethyl formate, propyl formate or butyl formate, in particular methyl formate.

30

In the process of the present invention, preference is given to using a carboxylic acid (II)



35

in which the radical R^2 is

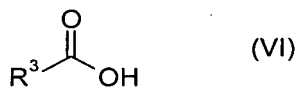
- an unsubstituted or substituted, unbranched or branched, acyclic or cyclic C_1 - C_{12} -alkyl radical, such as methyl, ethyl, 1-propyl, 2-propyl, 1-butyl, 2-butyl, 2-methyl-1-propyl, 2-methyl-2-propyl, 1-pentyl, 2-pentyl, 3-pentyl, 3-methyl-2-butyl, 2-methyl-2-butyl, hexyl, heptyl, 2-ethyl-1-pentyl, octyl, 2,4,4-trimethyl-1-pentyl, nonyl, 1,1-dimethyl-1-heptyl, decyl, undecyl, dodecyl, phenylmethyl, 2-phenylethyl, 3-phenylpropyl, cyclopentyl, cyclopentylmethyl, 2-cyclopentylethyl, 3-cyclopentylpropyl, cyclohexyl, cyclohexylmethyl, 2-cyclohexylethyl, 3-cyclohexylpropyl, chloromethyl, dichloromethyl, trichloromethyl; or
- an unsubstituted or substituted, unbranched or branched, acyclic or cyclic C_2 - C_{12} -alkenyl radical such as vinyl (ethenyl), 1-propenyl, 2-propenyl, 1-methylvinyl, 3-butenyl, cis-2-butenyl, trans-2-butenyl, cis-1-butenyl, trans-1-butenyl, pentenyl, hexenyl, heptenyl, octenyl, nonenyl, decenyl, 3-cyclopentenyl, 2-cyclohexenyl, 3-cyclohexenyl or 2,5-cyclohexadienyl.

Particular preference is given to using a carboxylic acid (II) in which the radical R^2 is

- an unsubstituted or substituted, unbranched or branched, acyclic C_1 - C_6 -alkyl radical, specifically methyl, ethyl, 1-propyl, 2-propyl, 1-butyl, 2-butyl, 2-methyl-1-propyl, 2-methyl-2-propyl, 1-pentyl, 2-pentyl, 3-pentyl, 3-methyl-2-butyl, 2-methyl-2-butyl, hexyl, chloromethyl, dichloromethyl or trichloromethyl; or
- an unsubstituted, unbranched or branched, acyclic C_2 - C_6 -alkenyl radical such as vinyl (ethenyl), 1-propenyl, 2-propenyl, 1-methylvinyl, 3-butenyl, cis-2-butenyl, trans-2-butenyl, cis-1-butenyl, trans-1-butenyl, pentenyl or hexenyl.

Very particular preference is given to using acetic acid and propionic acid, in particular acetic acid.

In the process of the present invention, preference is given to using a carboxylic acid (VI)



in which the radical R^3 is

20

- an unsubstituted or substituted, unbranched or branched, acyclic or cyclic C₂-C₃₀-alkyl radical such as ethyl, 1-propyl, 2-propyl, 1-butyl, 2-butyl, 2-methyl-1-propyl, 2-methyl-2-propyl, 1-pentyl, 2-pentyl, 3-pentyl, 3-methyl-2-butyl, 2-methyl-2-butyl, hexyl, heptyl, 2-ethyl-1-pentyl, octyl, 2,4,4-trimethyl-1-pentyl, nonyl, 1,1-dimethyl-1-heptyl, decyl, undecyl, 5 dodecyl, tridecyl, tetradecyl, pentadecyl, hexadecyl, heptadecyl, octadecyl, nonadecyl, eicosyl, hencicosyl, docosyl, tricosyl, tetracosyl, pentacosyl, hexacosyl, heptacosyl octacosyl, nonacosyl, triacontyl, phenylmethyl, 2-phenylethyl, 3-phenylpropyl, cyclopentyl, 2-carboxycyclopentyl, cyclopentylmethyl, 2-cyclopentylethyl, 3-cyclopentylpropyl, cyclohexyl, 2-carboxycyclohexyl, cyclohexylmethyl, 2-cyclohexylethyl, 3-cyclohexylpropyl, 10 chloromethyl, dichloromethyl or trichloromethyl;
- an unsubstituted or substituted, unbranched or branched, acyclic or cyclic C₂-C₃₀-alkenyl radical, C₂-C₃₀-alkadienyl radical or C₂-C₃₀-alkatrienyl radical, for example vinyl (ethenyl), 1-propenyl, 2-propenyl, 1-methylvinyl, 3-butenyl, cis-2-butenyl, trans-2-butenyl, cis-1- 15 butenyl, trans-1-butenyl, pentenyl, hexenyl, heptenyl, octenyl, nonenyl, decenyl, cis-8-heptadecenyl, trans-8-heptadecenyl, cis,cis-8,11-heptadecadienyl, cis,cis,cis-8,11,14-heptadecatrienyl, 3-cyclopentenyl, 2-cyclohexenyl, 3-cyclohexenyl or 2,5-cyclohexadienyl;
- an unsubstituted C₆-C₂₀-aryl or C₃-C₂₀-heteroaryl radical or a C₆-C₂₀-aryl or C₃-C₂₀- 20 heteroaryl radical substituted by one or more C₁-C₄-alkyl radicals, for example phenyl, 2-carboxyphenyl, 2,4,5-tricarboxyphenyl, 2-methylphenyl (o-tolyl), 3-methylphenyl (m-tolyl), 4-methylphenyl (p-tolyl), 2,6-dimethylphenyl, 2,4-dimethylphenyl, 2,4,6-trimethylphenyl, 2-methoxyphenyl, 3-methoxyphenyl, 4-methoxyphenyl, 1-naphthyl, 2-naphthyl, 2-carboxy-1-naphthyl, 3-carboxy-2-naphthyl, 3,6,7-tricarboxy-2-naphthyl, 8-carboxy-1-naphthyl, 4,5,8- 25 tricarboxy-1-naphthyl, 2-carboxy-1-anthracenyl, 3-carboxy-2-anthracenyl, 3,6,7-tricarboxy-2-anthracenyl, 4,9,10-tricarboxy-3-perylenyl or 4,3',4'-tricarboxy-3-benzophenonyl.

The carboxylic acid (VI) used is particularly preferably propionic acid, butyric acid, pentanoic acid, hexanoic acid, 2-ethylhexanoic acid, acrylic acid, methacrylic acid, phthalic acid, benzene- 30 1,2,4,5-tetracarboxylic acid (pyromellitic acid), benzophenone-3,3',4,4'-tetracarboxylic acid, naphthalene-2,3,6,7-tetracarboxylic acid or naphthalene-1,4,5,8-tetracarboxylic acid.

The carboxylic anhydride (VII) prepared in the process of the present invention is particularly preferably propionic anhydride, butyric anhydride, acrylic anhydride, methacrylic anhydride 35 and/or benzene-1,2,4,5-tetracarboxylic acid [sic] (pyromellitic acid [sic]).

The process of the present invention is particularly preferably used to prepare

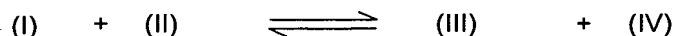
- (i) formic acid (III);
- (ii) acetic acid, methyl acetate and/or acetic anhydride as carboxylic acid having at least two carbon atoms (II) and/or derivatives thereof; and

5

- (iii) propionic anhydride, butyric anhydride, acrylic anhydride, methacrylic anhydride and/or benzene-1,2,4,5-tetracarboxylic acid [sic] (pyromellitic acid [sic]) as carboxylic anhydride (VII).

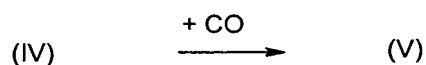
10 In the process of the present invention, the formic ester (I) and the carboxylic acid (II) are generally used in the transesterification in step (a) in a ratio of 1:1, although the relative concentrations in the reaction mixture may deviate therefrom. The carboxylic acid (II) is fed in as starting material, as recycle stream from step (c) or as a mixture of the two. Reaction of one mol of formic ester (I) and one mol of carboxylic acid (II) forms, in accordance with the reaction

15 equation



one mol of formic acid (III) as product to be taken off and one mol of carboxylic ester (IV). Since

20 at least part of the carboxylic ester (IV) formed in step (a) is carbonylated to the corresponding carboxylic anhydride (V), one mol of carboxylic anhydride (V) is formed from one mol of carboxylic ester (IV) in accordance with the reaction equation



25

Since at least part of the carboxylic anhydride (V) formed in step (b) is used in the transanhydridation with introduction of the carboxylic acid (VI), one mol of carboxylic anhydride (VII), one mol of carboxylic acid (II) and one mol of carboxylic acid (IIa) are formed from one mol of carboxylic anhydride (V) and two mol of carboxylic acid (VI) in accordance with the reaction

30 equation



35

If a symmetrical carboxylic anhydride (V) is used, two mol of carboxylic acid (II) are formed since the carboxylic acids (II) and (IIa) are then identical. The carboxylic acid (II) formed can be taken off as product or recirculated to the transesterification in step (a).

Table 1 gives an overview of the preferred process variants and indicates the stoichiometric ratios using the formic acid (III) formed as reference parameter. The last column indicates the process blocks required, with the optional blocks for discharge of possible intermediate products not being mentioned in the interests of simplicity.

Variant 1: Preparation of formic acid, carboxylic anhydride (VII) and acetic acid

A simplified process flow diagram is shown in Figure 3. Methyl formate (I) and acetic acid (II) are fed continuously via lines (0) and (1) into the reactor (A), which is depicted by way of example as a stirred vessel. However, other suitable reaction apparatuses such as those described above for step (a) can also be used as reactor (A). In the reactor (A), the transesterification to form formic acid (III) and methyl acetate (IV) takes place in the presence of the catalyst used. The reaction mixture, which comprises methyl formate (I), acetic acid (II), formic acid (III), methyl acetate (IV) and the catalyst used, is taken continuously from the reactor (A) and passed via line (2) to the work-up by distillation, which is shown by way of example in the form of the columns (B), (C) and (D). Unreacted methyl formate (I) and any low boilers formed are recirculated via line (3) to the reactor (A). Formic acid (III) is taken off via line (7). Unreacted acetic acid (II), catalyst and any high boilers formed are recirculated to the reactor (A) via line (8). It goes without saying that part of the stream (8) can, if necessary, be discharged continuously or discontinuously to avoid accumulation of high boilers and, if desired, be worked up further. Methyl acetate (IV) is passed on via line (5). It is generally advantageous to use a dividing wall column for the two columns (B) and (C). In this case, stream (3) is taken off at the top, stream (5) is taken off as side stream and stream (6) is taken off at the bottom.

If desired, methyl acetate (IV) can be discharged via the optional line (10).

Methyl acetate (IV) is conveyed via line (9) to the carbonylation in reactor (E), which is depicted by way of example as a stirred vessel. However, other suitable reaction apparatuses, for example those described above for step (b), can also be used as reactor (E). In the reactor (E), carbonylation by means of carbon monoxide introduced via line (11) takes place in the presence of the catalyst used to form acetic anhydride (V). The reaction mixture, which comprises unreacted methyl acetate (IV), acetic anhydride (V) and the catalyst used, is taken continuously from the reactor (E), generally freed of the catalyst, for example in a flash evaporator (not shown in the interests of simplicity), and passed via line (12) to the work-up by distillation, which is shown by way of example in the form of the column (F). Unreacted methyl acetate (IV) and any low boilers formed are recirculated to the reactor (E) via line (13). The bottom product from the column (F), which comprises acetic anhydride (V) and any high boilers formed, is taken off via

23

line (14) and is generally separated in a further column (not shown in the interests of simplicity) into acetic anhydride (V) and high boilers. The catalyst-containing stream is generally returned to the reactor (E). It goes without saying that part of the stream comprising high boilers can, if necessary, be discharged continuously or discontinuously to avoid accumulation of high boilers and, if desired, be worked up further.

If desired, acetic anhydride (V) can be discharged via the optional line (15).

Acetic anhydride (V) is conveyed continuously via line (16) to the transanhydridation in the reactor (G), which is depicted by way of example as a column. In the column (G), the carboxylic acid (VI) is introduced via line (17) and transanhydridation takes place in the presence of the catalyst used to form the carboxylic anhydride (VII) and acetic acid (II). The product from the top of the column (G), which comprises acetic acid (II), unreacted acetic anhydride (V) and any low boilers formed, is taken off via line (19) and generally fractionated further in a further column (not shown in the interest of simplicity). Acetic acid (II) is taken off as product, acetic anhydride (V) is generally returned to the column (G) and the low boilers are discharged. As an alternative, it is naturally also possible to hydrolyze any acetic anhydride (V) present in the product from the top of the column (G) by means of water to form acetic acid. The product from the bottom of the column (G), which comprises carboxylic anhydride (VII) and possibly the catalyst and high boilers formed, is taken off via line (18) and is generally separated in a further column (not shown in the interest of simplicity) into carboxylic anhydride (V), catalyst and high boilers. The catalyst-containing stream is generally recirculated to the column (G) and the carboxylic anhydride (V) is discharged as product.

As an alternative, it is also possible to use a series arrangement of a reactor, for example a stirred vessel, and one or more distillation columns connected in series for the work-up of the reaction mixture in place of the column (G) for the transanhydridation.

Variant 2: Preparation of formic acid, carboxylic anhydride (VII) and acetic acid (with acetic acid circuit)

A simplified process flow diagram is shown in Figure 4. The acetic acid (II) fed into the reactor (A) via line (20) comes predominantly, preferably entirely, from the acetic acid circuit. However, addition of additional acetic acid via line (1) is also possible if necessary. The transesterification, the carbonylation and the transanhydridation are carried out as described in variant 1, which is explicitly incorporated by reference at this point.

Instead of discharging all of the acetic acid (II) formed in the transanhydridation as product via

line (19), in this preferred embodiment the acetic acid (II) necessary for the transesterification in step (a) is conveyed via line (20) back to the reactor (A), thus closing the circuit. Excess acetic acid (II) can naturally be taken off as product via line (19).

- 5 Variant 3: Preparation of formic acid, carboxylic anhydride (VII) and acetic anhydride (with acetic acid circuit)

The likewise preferred variant 3 corresponds essentially to variant 2, except that part of the acetic anhydride (V) formed is discharged as product via line (15) and only the proportion
10 necessary to maintain the acetic acid circuit is passed on to the transanhydridation. Thus, all of the acetic acid formed in the transanhydridation is recirculated via line (20) to the transesterification in this variant.

The process of the present invention makes it possible to prepare (i) formic acid, (ii) a carboxylic
15 acid having at least two carbon atoms and/or derivatives thereof, for example a carboxylic ester or a carboxylic anhydride, and (iii) a further carboxylic anhydride on the basis of readily available and economically attractive raw materials. Thus, for example, the particularly preferred products formic acid, methyl acetate, acetic anhydride and acetic acid are based entirely on synthesis gas and thus on natural gas as raw material.

20 Furthermore, the process of the present invention makes possible a simple and inexpensive construction of the plant (low capital costs), a low energy consumption and low operating costs. Due to the coupling of the preparation of formic acid and a carboxylic acid having at least two carbon atoms and/or derivatives thereof, a plant operating according to the process of the
25 present invention requires a significantly lower capital investment than two separate plants according to the prior art. In particular, the two separate plants according to the prior art are dispensed with. Furthermore, the circuit route via toxic ketene which requires a great deal of energy for its preparation is dispensed with in the preparation of acetic anhydride by the process of the present invention.

30 The process of the present invention avoids the formation of undesirable by-products as a result of coupled production.

Furthermore, the process of the present invention also makes it possible, if required, to prepare
35 anhydrous formic acid and anhydrous carboxylic acids which are significantly less corrosive than the water-containing compounds and thus offer increased safety and allow the use of cheaper materials of construction. As a result of the simple (compared to the prior art) and economically attractive route to virtually anhydrous formic acid, a particularly high formic acid quality is

achieved. The very low residual water content also results in an advantage in transport and storage of the formic acid prepared in this way.

Furthermore, the process of the present invention offers a high degree of flexibility in terms of the carboxylic acid having at least two carbon atoms and/or derivatives thereof, since the relative amounts of the compounds discharged can be varied within a wide range according to requirements. Additional introduction of an alcohol into the carbonylation step enables the ratio of the carbonylation products to formic acid to be increased. Thus, there is also a high degree of flexibility in respect of increased production of carbonylation products and their downstream products.

In the preferred preparation of acetic acid and its derivatives, the process of the present invention offers the further advantage of being able to carry out the carbonylation of methyl acetate in the absence of water and thus achieve a higher yield from the carbon monoxide used compared to the industrially customary carbonylation of methanol by avoiding the water gas shift reaction.

As a result of the use of the acetic anhydride prepared in a particularly advantageous manner as anhydride formation reagent for carboxylic acids, in particular propionic acid, butyric acid, acrylic acid and methacrylic acid, and the recirculation of the acetic acid formed to the acetic acid circuit, the preparation of a wide variety of carboxylic anhydrides from the parent carboxylic acids is also particularly advantageous.

Table 1: Preferred embodiments with indication of the idealized stoichiometric ratios

25

	Starting materials	Products	Process blocks
1	(I): Methyl formate (II): Acetic acid Carbon monoxide (VI): 2 carboxylic acid	(III): Formic acid (II): 2 acetic acid (VII): Carboxylic anhydride	A, C, E
2	(I): Methyl formate Carbon monoxide (VI): 2 carboxylic acid	(III): Formic acid (II): Acetic acid (VII): Carboxylic anhydride	A, C, E, F Acetic acid (II) in circuit
3	(I): Methyl formate Carbon monoxide (VI): Carboxylic acid	(III): Formic acid (II): ½ Acetic anhydride (VII): ½ Carboxylic anhydride	A, C, D, E Acetic acid (II) in circuit

Fig. 1: Block diagram

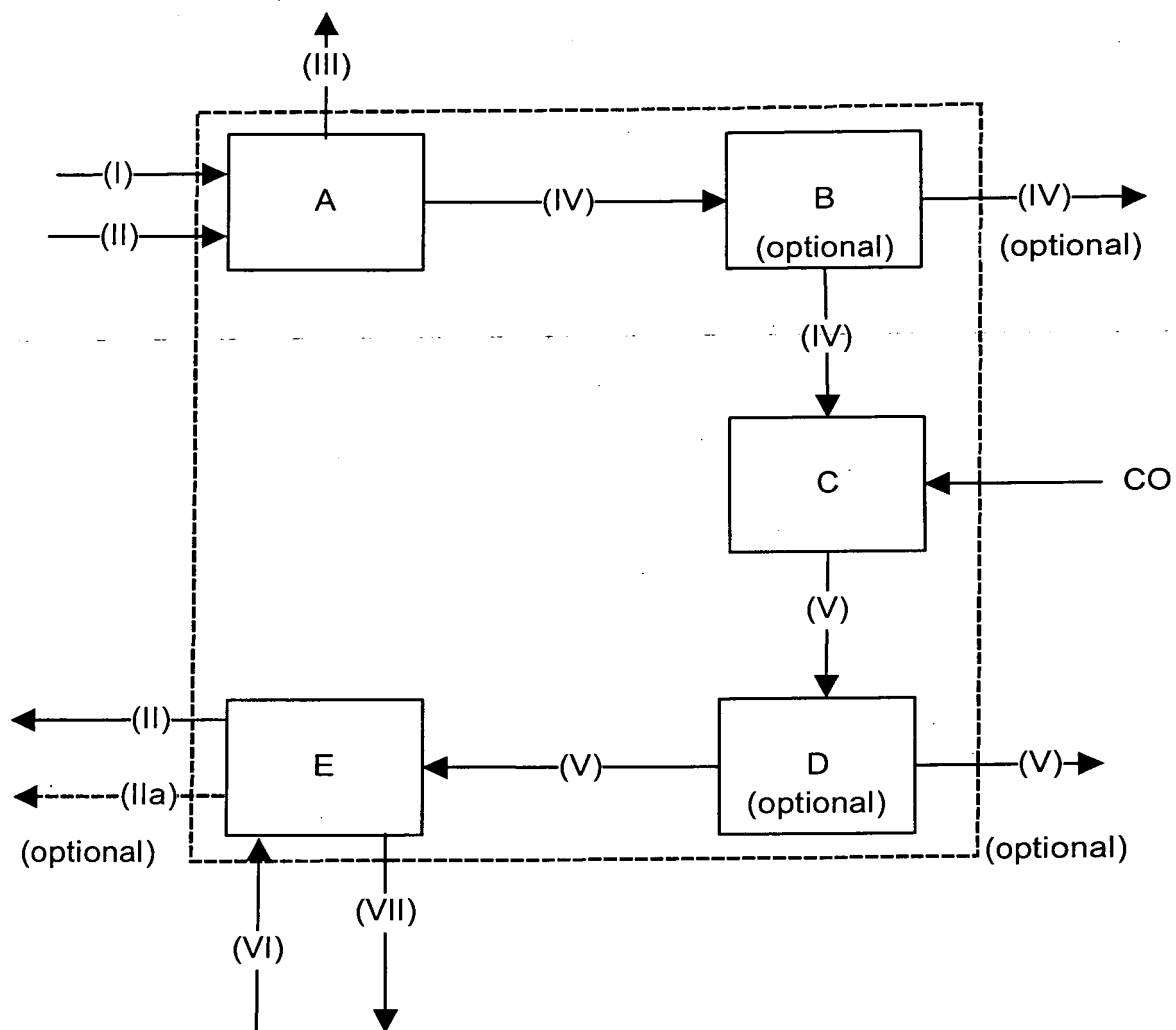


Fig. 2: Block diagram

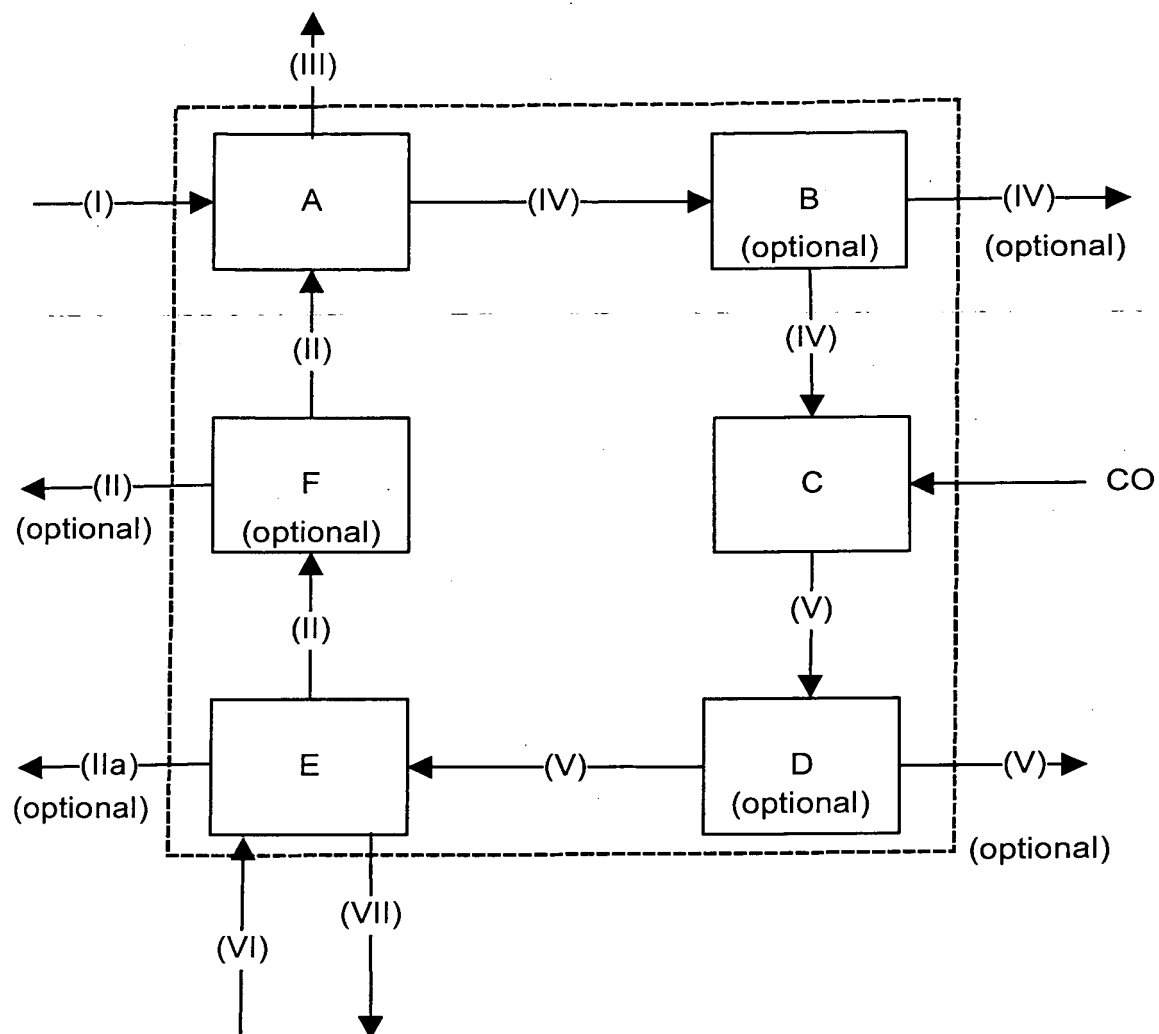


Fig. 3: Simplified process flow diagram for the preferred preparation of formic acid, carboxylic anhydride (VII) and acetic acid (Variant 1)

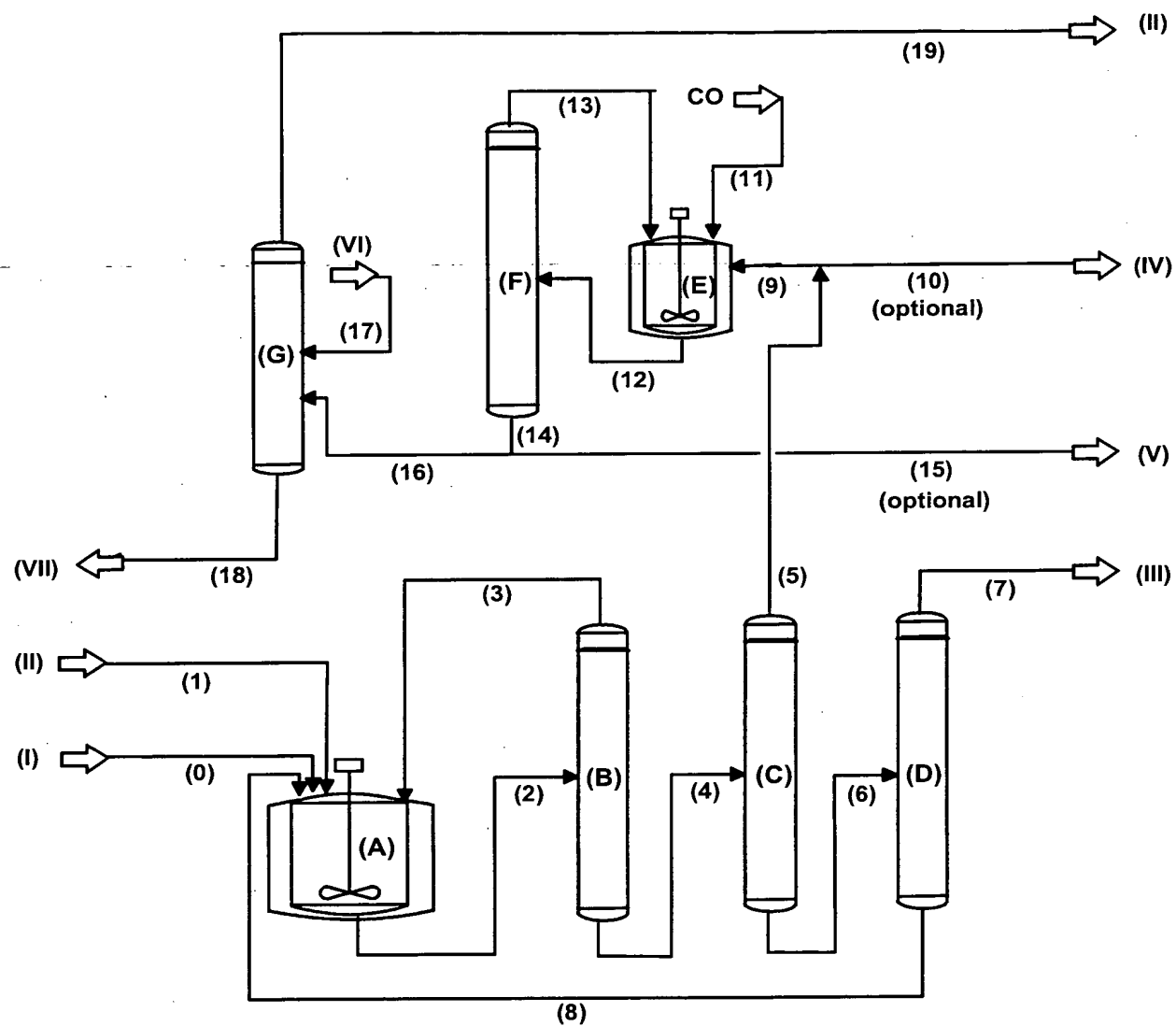
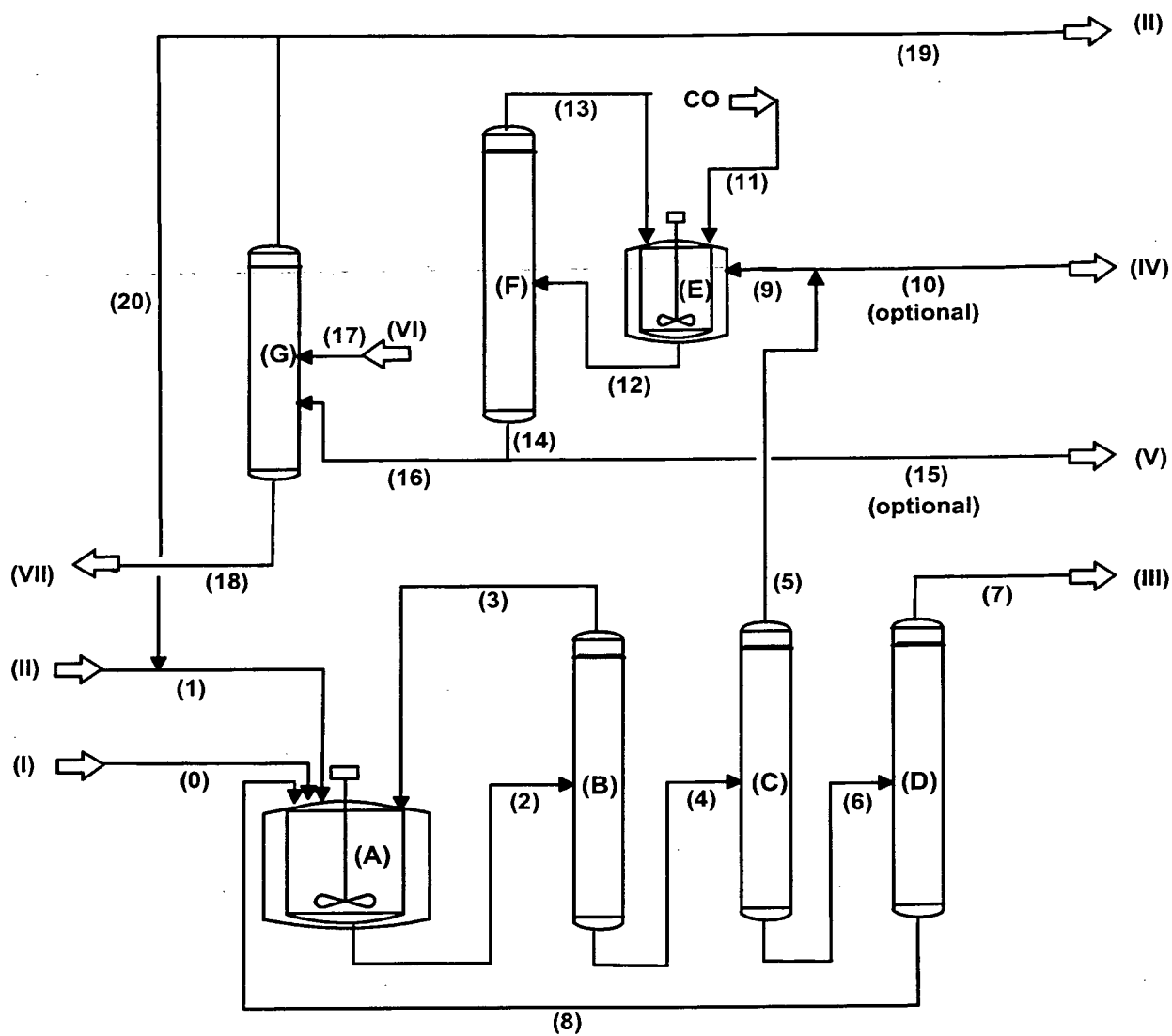


Fig. 4: Simplified process flow diagram for the preferred preparation of formic acid, carboxylic anhydride (VII) and acetic acid (with acetic acid circuit) (Variant 2)



Flexible process for the joint preparation of (i) formic acid, (ii) a carboxylic acid having at least two carbon atoms and/or derivatives thereof and (iii) a carboxylic anhydride

Abstract

5

Process for the joint preparation of

(i) formic acid (III);

10 (ii) a carboxylic acid having at least two carbon atoms (II) and/or derivatives thereof; and

(iii) a carboxylic anhydride (VII),

which comprises

15

(a) transesterifying a formic ester (I) with a carboxylic acid having at least two carbon atoms (II) to form formic acid (III) and the corresponding carboxylic ester (IV);

20 (b) carbonylating at least part of the carboxylic ester (IV) formed in step (a) to form the corresponding carboxylic anhydride (V); and

(c) transanhydriding at least part of the carboxylic anhydride (V) formed in step (b) with a carboxylic acid (VI) to form a carboxylic anhydride (VII) and the carboxylic acid (II).